

SÉRIE A N° 280

N° D'ORDRE :

304

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(MENTION SCIENCES)

PAR

M<sup>lle</sup> Hélène SCHLEGEL

Ingénieur diplômée de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1<sup>re</sup> THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES  
HÉTÉROGÈNES.

2<sup>e</sup> THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

13 MARS 1934

1934 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL . . . . . *Président.*

E. DARMOIS . . . . .

L. HACKSPILL . . . . .

P. MONDAIN-MONVAL . . . . .

} *Examineurs.*

PARIS (V<sup>e</sup>)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49



SÉRIE A n° 280

N° D'ORDRE :

304

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(MENTION SCIENCES)

PAR

M<sup>lle</sup> Hélène SCHLEGEL

Ingénieur diplômée de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1<sup>re</sup> THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES  
HÉTÉROGÈNES.

2<sup>e</sup> THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1934 devant la Commission d'examen

|                             |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| MM. P. PASCAL . . . . .     | Président.      |
| E. DARMOIS . . . . .        | } Examinateurs. |
| L. HACKSPILL . . . . .      |                 |
| P. MONDAIN-MONVAL . . . . . |                 |

PARIS (V<sup>e</sup>)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1934

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire.* . . . M. MOLLIARD.

*Doyen.* . . . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

|                               |                  |                 |
|-------------------------------|------------------|-----------------|
| <i>Professeurs honoraires</i> | H. LE CHATELIER. | LÉON BRILLOUIN. |
|                               | H. LEBESQUE.     | GOURSAT.        |
|                               | A. FERNBACH.     | WALLERANT.      |
|                               | A. LEDUC.        | GUILLET.        |
|                               | Émile PICARD.    | PECHARD.        |
|                               | Rémy PERRIER.    | FREUNDLER.      |

## PROFESSEURS

|                                   |                                                       |                              |                                                   |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|
| P. JANET. . . . . T               | Electrotechnique générale.                            | E. DARMOIS . . . .           | Physique.                                         |
| G. BERTRAND. . . . T              | Chimie biologique.                                    | A. DEBIERNE. . . .           | Radioactivité.                                    |
| M <sup>re</sup> P. CURIE. . . . T | Physique générale.                                    | A. DUFOUR. . . . . T         | Physique (P. C. N.).                              |
| M. CAULLERY. . . . T              | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             | L. DUNOYER. . . . .          | Optique appliquée.                                |
| G. URBAIN. . . . . T              | Chimie générale.                                      | A. GUILLIERMOND T            | Botanique (P. C. N.).                             |
| Émile BOREL. . . . T              | Calcul des probabilités et physique mathém.           | M. JAVILLIER. . . .          | Chimie biologique.                                |
| L. MARCHIS. . . . . T             | Aviation.                                             | L. JOLEAUD. . . . .          | Paléontologie.                                    |
| Jean PERRIN. . . . T              | Chimie physique.                                      | ROBERT-LÉVY. . . .           | Zoologie.                                         |
| H. ABRAHAM. . . . T               | Physique.                                             | H. MOUTON. . . . .           | Chimie physique.                                  |
| E. CARTAN. . . . . T              | Géométrie supérieure.                                 | F. PICARD. . . . .           | Zoologie (Evolution des êtres organisés).         |
| M. MOLLIARD. . . . T              | Physiologie végétale.                                 | Henri VILLAT. . . . T        | Mécanique des fluides et applications.            |
| L. LAPICQUE. . . . T              | Physiologie générale.                                 | Ch. JACOB. . . . . T         | Géologie.                                         |
| E. VESSIOT. . . . . T             | Théorie des fonctions et théorie des transformations. | P. PASCAL. . . . . T         | Chimie minérale.                                  |
| A. COTTON. . . . . T              | Physique.                                             | M. FRÉCHET. . . . T          | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. |
| J. DRACH. . . . . T               | Analyse supérieure                                    | E. ESCLANGON. . . T          | Astronomie.                                       |
| Charles FABRY. . . T              | Physique.                                             | M <sup>re</sup> RAMART-LUCAS | Chimie organique.                                 |
| Charles PÉREZ. . . T              | Zoologie.                                             | H. BEGHIN. . . . . T         | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Léon BERTRAND. . T                | Géologie structurale et géologie appliquée.           | FOCH. . . . .                | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| É. BLAISE. . . . . T              | Chimie organique.                                     | PAUTHENIER. . . .            | Physique (P. C. N.).                              |
| R. LESPIEAU. . . . T              | Théories chimiques.                                   | De BROGLIE. . . . . T        | Théories physiques.                               |
| P. PORTIER. . . . . T             | Physiologie comparée.                                 | CHRÉTIEN. . . . .            | Optique appliquée.                                |
| E. RABAUD. . . . . T              | Biologie expérimentale.                               | P. JOB. . . . .              | Chimie générale.                                  |
| P.-A. DANGEARD. . T               | Botanique.                                            | LARROUSTE. . . . .           | Physique du Globe.                                |
| V. AUGER. . . . . T               | Chimie appliquée.                                     | PRENANT. . . . .             | Zoologie.                                         |
| M. GUICHARD. . . .                | Chimie minérale.                                      | VILLEY. . . . .              | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Paul MONTEL. . . . T              | Mécanique rationnelle.                                | BORN. . . . .                | Zoologie (P. C. N.).                              |
| P. WINTREBERT. . T                | Anatomie et histologie comparées.                     | COMBES. . . . .              | Sciences naturelles (P. C. N.).                   |
| L. BLARINHEM. . . T               | Botanique.                                            | GARNIER. . . . .             | Mécanique rationnelle.                            |
| O. DUBOSCQ. . . . T               | Biologie maritime.                                    | PÉRÈS. . . . .               | Mécanique des fluides.                            |
| C. JULIA. . . . . T               | Mécanique analytique.                                 | HACKSPILL. . . . .           | Chimie (P. C. N.).                                |
| C. MAUGUIN. . . . T               | Minéralogie.                                          | LAUGIER. . . . .             | Physiologie générale.                             |
| A. MICHEL-LÉVY. .                 | Pétrographie.                                         | TOUSSAINT. . . . .           | Technique Aéronautique                            |
| H. BÉNARD. . . . . T              | Mécanique expérimentale des fluides.                  | M. CURIE. . . . .            | Physique (P. C. N.).                              |
| A. DENJOY. . . . . T              | Calcul différentiel et calcul intégral.               | G. RIBAUD. . . . . T         | Hautes températures.                              |
| L. LUTAUD. . . . . T              | Géographie physique et géologie dynamique.            | CHAZY. . . . .               | Mathématiques.                                    |
| Eugène BLOCH. . . T               | Physique théorique et physique céleste.               | GAULT. . . . .               | Chimie (P. C. N.).                                |
| G. BRUHAT. . . . .                | Physique.                                             | CROZE. . . . .               | Physique.                                         |
|                                   |                                                       | DUPONT. . . . .              | Chimie (P. C. N.).                                |

*Secrétaire.* . . . . . A. PACAUD.  
*Secrétaire honoraire.* . . . . D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES HÉTÉROGÈNES

---

## INTRODUCTION

---

**Solubilité réciproque de deux liquides.** — Lorsqu'on mélange deux liquides, on sait que trois cas peuvent se présenter suivant leur degré de miscibilité, selon que celle-ci est complète, nulle ou partielle.

1<sup>o</sup>) La miscibilité peut être complète. C'est ce qu'on observe par exemple, avec l'alcool et l'éther éthylique qui peuvent, à la température ordinaire, être mélangés en toutes proportions, l'ensemble, après mélange, ne constituant qu'une seule phase homogène.

2<sup>o</sup>) La miscibilité peut être nulle. C'est le cas des mélanges d'eau et de mercure qui se séparent en deux couches étagées par ordre de densité et constituées par de l'eau et du mercure parfaitement purs.

3<sup>o</sup>) La miscibilité peut être partielle. Ce cas est intermédiaire aux deux cas précédents. C'est celui des mélanges classiques d'eau et de phénol. Après agitation à la température ordinaire, ces mélanges se séparent en deux couches qui sont toutes deux des solutions; la plus légère, riche en eau, contenant environ 8 % de phénol, la plus dense, riche en phénol, contenant environ 28 % d'eau. On exprime souvent ce fait en disant que l'eau a dissous du phénol et le phénol de l'eau. C'est une solubilité réciproque caractérisée par l'équilibre de deux phases mixtes. L'expérience montre que la composition des deux phases est rigoureusement fixe à chaque température, quelles que soient les proportions relatives d'eau et de phénol entrant dans le mélange (à condition qu'il y ait deux couches), mais que cette composition varie très sensiblement avec la température.

**Diagramme de solubilité réciproque.** — Au point de vue de la règle des phases, un mélange de deux liquides séparé en deux couches et en équilibre avec sa propre vapeur constitue un système *univariant* (2 constituants indépendants et 3 phases mixtes dont deux sont liquides et la troisième est gazeuse). Si l'on fixe arbitrairement la valeur de la température, la composition de chacune des trois phases et la tension totale de la vapeur mixte sont rigoureusement déterminées. On peut, en conséquence, représenter graphiquement la courbe de solubilité réciproque en traçant sur un même diagramme plan les courbes exprimant les variations de concentration des deux phases liquides et de la phase

vapeur, en fonction de la température. A cet effet, on porte en abscisses les températures et en ordonnées les compositions, exprimées en grammes d'un constituant pour 100 grammes de mélange.

On obtient ainsi trois courbes distinctes. Dans le cas général (système du type eau-phénol), les courbes relatives aux phases liquides se rapprochent très sensiblement lorsque la température s'élève, pour finir par se raccorder en un point commun, à tangente verticale, que l'on désigne sous le nom de *point critique*, par analogie avec celui qu'ANDREWS a mis en évidence au cours de ses recherches sur la compressibilité d'un fluide pur.

L'écart de composition des deux couches et par suite de toutes leurs propriétés physiques diminue donc lorsque la température s'élève, jusqu'à s'annuler à la température critique  $\theta_c$  pour laquelle les deux couches devenant identiques se mélangent et n'en forment plus qu'une seule. A une température supérieure à  $\theta_c$ , le mélange ne se sépare plus jamais en deux couches. La miscibilité est devenue totale (fig. 1).

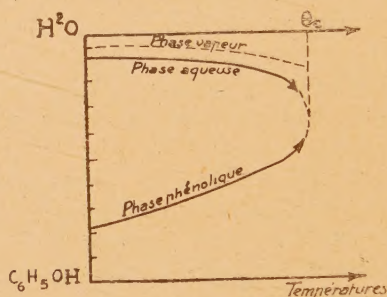


Fig. 1.

La courbe de solubilité réciproque sépare donc la région homogène (zone de miscibilité totale) de la région hétérogène (zone de miscibilité partielle) où le mélange est séparé en deux couches (\*).

Dans certains cas, au lieu d'un point critique *supérieur* tel que celui du système eau-phénol ou aniline-cyclohexane sur lequel roule notre étude générale, on observe un point critique *inférieur*, chez le système eau-triéthylamine, par exemple. Enfin, trois systèmes : eau-nicotine, eau-n-Butylglycoléther et eau-Iso-butylglycoléther présentent une courbe de solubilité complètement fermée possédant deux points critiques, l'un supérieur, l'autre inférieur.

Il peut arriver (cas du système eau-éther) que ce soit la courbe représentative des variations de composition de la phase vapeur qui vienne se raccorder avec celle de la phase riche en éther en un point critique qui correspond, dans ce cas, à un équilibre solution-vapeur (fig. 2).

(\*) Il est à remarquer que la courbe de solubilité réciproque ainsi tracée correspond à l'équilibre des deux phases liquides sous la tension de leur propre vapeur. En général, on trace en réalité la courbe de solubilité réciproque sous la pression atmosphérique. Etant donnée la faible influence de la pression sur la solubilité, ces courbes sont pratiquement confondues ; leurs températures critiques ne différant que de 0°607, pour le système aniline-cyclohexane.

Nous nous bornerons ici à l'étude d'un système liquide séparé en deux couches, à *point critique supérieur*, les conclusions auxquelles nous parviendrons étant évidemment applicables aux autres types de points critiques.

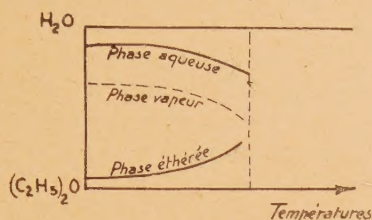


Fig 2.

**La « zone critique ».** — La région homogène voisine de la courbe de trouble et surtout du point critique, que l'on appelle par abréviation *zone critique* est caractérisée par plusieurs propriétés physico-chimiques qui, depuis longtemps, ont attiré l'attention des chercheurs.

GUTHRIE <sup>(44)</sup> et ROTHMUND <sup>(3)</sup> ont, en particulier, signalé l'apparition dans cette zone de l'opalescence critique, sorte de trouble qui précède, au cours du refroidissement, la véritable séparation en 2 couches. KONOVALOW <sup>(47)</sup> de son côté, a montré au cours de ses recherches sur la tension de vapeur des mélanges binaires que, pour un grand nombre de solutions critiques, la tension de vapeur dans la zone critique était indépendante de la concentration, et ANTONOW <sup>(26)</sup> a signalé que, dans cette zone, il en était de même de la tension superficielle.

D'autre part, un certain nombre de mesures isolées de propriétés physiques différentes, telles que la densité, l'indice de réfraction, la viscosité etc..., paraissent échapper à l'influence du point critique révélée par les observations ci-dessus. Il nous a paru intéressant d'étudier en détail et avec une précision suffisante, un système liquide binaire séparé en deux couches et de porter particulièrement notre attention sur la région de la zone homogène qui est voisine du point critique. Il n'existe, en effet, dans la littérature aucun travail d'ensemble sur les propriétés physiques des mélanges appartenant à la zone homogène pour un couple déterminé. On trouve, il est vrai, pour quelques couples, des déterminations isolées d'une propriété physique, mais fort rares et très généralement effectuées sur des mélanges binaires situés relativement loin du point critique; déterminations qui, par conséquent, sont incapables de nous renseigner sur les propriétés particulières des mélanges homogènes voisins de la courbe de trouble.

Si l'on groupe cependant les rares déterminations de propriétés physiques des mélanges voisins de la courbe de trouble, on est frappé des divergences des résultats obtenus par les différents auteurs. D'après les uns, le voisinage de la courbe de trouble et, plus particulièrement, du point critique, n'apporte aucune perturbation dans les variations de ces propriétés physiques, soit en fonction de la température, soit en fonction de la concentration. Pour les autres, au contraire, ce voisinage se fait sentir d'une façon plus ou moins nette sur une

propriété physique déterminée, pour certains même, il provoquerait une sorte de distorsion des isothermes ou des isologues, qui serait sensible encore assez loin du point critique. Il n'est, d'ailleurs, pas inutile de remarquer immédiatement que ces anomalies de la zone critique furent toujours signalées par des observateurs qui les recherchaient particulièrement.

On peut, pour classer les résultats obtenus, dans cet ordre d'idées, faire figurer dans un premier groupe les recherches qui ont abouti à n'attribuer aucune influence spéciale à la région et au point critiques. Dans un second groupe, figureront celles qui ont montré une sorte de constance de certaines propriétés physiques dans cette région. Dans un troisième enfin, devront se placer celles qui ont mis en évidence des distorsions des isothermes ou des isologues.

**1<sup>er</sup> GROUPE : Densités.** — Systèmes : acide isobutyrique-eau, amylène-aniline, triéthylamine-eau, étudiés par TSAKALOTOS <sup>(10)</sup>. Phénol-eau et acétylacétone-eau par SCHUKAREW <sup>(11)</sup>. Nitrobenzène-Hexane par TIMOFEEV et STACHORSKY <sup>(12)</sup>.

**Viscosités.** — Systèmes : Acide isobutyrique-eau, amylène-aniline et triéthylamine-eau étudiés par TSAKALOTOS <sup>(10)</sup> qui ne révèlent aucune anomalie au voisinage du point critique, comme le système Nitrobenzène-Hexane étudié par TIMOFEEV <sup>(12)</sup>.

**Chaleurs spécifiques et chaleurs de mélange.** — Systèmes : eau-phénol par FERGUSON <sup>(36)</sup>, alcool méthylique-cyclohexane par MONDAIN MONVAL <sup>(37)</sup> et alcool méthylique-sulfure de carbone par DRUCKER et WEISSBACH <sup>(38)</sup>.

**Conductibilité électrique.** — Système eau-acide isobutyrique par FRIEDLANDER <sup>(13)</sup>.

**II<sup>e</sup> GROUPE : Tensions de vapeur.** — Systèmes : eau-phénol, eau-aniline par SCHREINEMAKERS <sup>(35)</sup>, eau-phénol, eau-acétylacétone, nicotine-eau par SCHUKAREW <sup>(11)</sup>, alcool méthylique-sulfure de carbone par DRUCKER et WEISSBACH <sup>(38)</sup>.

**Points d'ébullition.** — Systèmes : aniline-hexane, isopentane-nitrobenzène étudiés par TIMMERMAN <sup>(32)</sup>.

**Tensions superficielles.** — Systèmes : Acide isobutyrique-eau par ANTONOW <sup>(26)</sup>, phénol-eau, acétylacétone-eau par SCHUKAREW <sup>(11)</sup>.

**III<sup>e</sup> GROUPE : Viscosités.** — Système eau-phénol étudié par ROTTMUND <sup>(22)</sup> et FRIEDLANDER <sup>(13)</sup>, hexane-nitrobenzène étudié par DRAPIER.

Nous n'avons cité ici que les études relatives aux systèmes binaires. Si nous faisons place dans nos groupes aux systèmes à trois constituants séparés en deux couches, le groupe I s'enrichit des déterminations de FONTEIN <sup>(15)</sup>, DESMAROUX <sup>(16)</sup>, BARBAUDY <sup>(14)</sup>, SANFOURCHE et BOUTIN <sup>(33)</sup>, au point de vue de la densité, de BARBAUDY, de TAYLOR <sup>(21)</sup> et de WASHBURN <sup>(34)</sup> au point de vue des indices de réfraction, de POUND et RUSSELL <sup>(35)</sup> pour la viscosité et la conductibilité électrique. Le groupe II comprend également l'étude classique de SCHREINEMAKERS sur le système eau-phénol-acétone. Enfin, il faut incorporer dans le groupe III les mesures de densités, d'indices, de chaleurs spécifiques, de chaleurs de mélange et de pouvoir inducteur spécifique effectuées par BRUN <sup>(39)</sup> sur le système-eau-alcool éthylique-alcool isoamylique, mesures qui semble-

raient mettre en évidence de notables distorsions des courbes représentatives au voisinage du point critique et dont nous dirons quelques mots tout à l'heure

Le rapprochement de ces différents groupes ne donne évidemment qu'une impression de chaos et de contradictions. Certaines propriétés physiques étudiées cependant par des expérimentateurs habiles et même par des savants réputés semblent appartenir à la fois à plusieurs groupes. Il est vrai qu'elles ne sont, en général, jamais relatives au même couple liquide (sauf pour la viscosité du système nitrobenzène-hexane). Si l'on ajoute à cela que certaines sont fort délicates et doivent être exécutées, comme pour le système eau-phénol, à des températures relativement élevées (70°), on est amené à considérer comme désirable une étude, aussi complète que possible, de l'ensemble des propriétés physiques d'un couple liquide bien choisi, de température critique aisément accessible, de façon à pouvoir conclure sur des mesures expérimentales effectuées avec toute la précision désirable.

C'est cette lacune que nous nous sommes efforcés de combler en poursuivant une semblable étude, ne pouvant considérer la question comme tranchée par les recherches de PERRAKIS et de BRUN qui se rapprochent des nôtres par plusieurs points et dont il nous reste à dire quelques mots.

Dans un mémoire paru il y a une dizaine d'années, GAY et PERRAKIS<sup>(57)</sup> ont fixé les conditions théoriquement suffisantes, au point de vue de la représentation graphique, pour que la courbe figurant les variations d'une propriété physique particulière d'un mélange liquide présente, au voisinage du point critique, une allure sensiblement rectiligne (qui est celle, par exemple, des courbes de tensions de vapeur). A la suite de ce mémoire théorique, PERRAKIS<sup>(49)</sup> a effectué un certain nombre de vérifications expérimentales sur divers couples liquides. Malheureusement, pour beaucoup d'entre eux, on se trouve assez loin du point critique qui, dans la plupart des cas, ne peut même pas être observé expérimentalement. Néanmoins, les courbes de congélation tracées par PERRAKIS présentent, pour divers couples liquides (oxyde de phényle-alcool éthylique, Benzène-alcool méthylique) une portion rectiligne intéressante, en accord avec la théorie, ces mélanges, d'après cet auteur, étant voisins de la non-miscibilité. Mais les conclusions de PERRAKIS paraissent certainement sujettes à caution lorsqu'elles portent sur ses déterminations de chaleurs spécifiques, de chaleur de mélange et de volume spécifique où les parties rectilignes des courbes obtenues sont fort discutables, étant donnés les écarts que présentent les dites courbes avec celles tracées par divers auteurs, comme l'a montré BARBAUDY<sup>(20)</sup> dans la critique qu'il a donnée des mesures de volumes spécifiques et de solubilité réciproque avec l'eau du système Benzène-alcool éthylique.

Une généralisation, plus poussée encore de la notion d'existence d'une partie rectiligne dans la courbe critique d'une propriété physique, a été faite par BRUN<sup>(58)</sup> dont nous avons cité tout à l'heure les recherches expérimentales sur le système ternaire eau-alcool isoamylique-alcool éthylique. D'après les nombreux diagrammes triangulaires donnés par cet auteur, le voisinage du point critique occasionnerait sur le réseau des isothermes de presque toutes les propriétés physiques des mélanges homogènes une sorte de distorsion de ces courbes,

distorsion possédant cependant une partie rectiligne et qui serait encore sensible assez loin du point critique. Comme l'a signalé Mondain MONVAL<sup>(58)</sup> dans une critique qu'il en a faite, les résultats de BRUN sont en contradiction avec ceux de FONTEIN qui avait étudié antérieurement le même système et avec ceux de tous les auteurs qui ont étudié les propriétés physiques des mélanges ternaires hétérogènes.

Les recherches qui sont exposées dans le présent mémoire ont porté sur le système aniline-cyclohexane, dont le point critique situé à 31°, se prête bien à l'expérimentation et dont les constituants présentent des différences notables de tensions de vapeur, de densité, d'indice de réfractions, de viscosité et de tension superficielle, conditions très favorables aux mesures de ces propriétés chez leurs mélanges.

Nous avons poursuivi sur ce couple les déterminations suivantes que nous énumérons dans l'ordre où elles figurent dans ce travail

- 1°) Courbes de solubilité réciproque et Point critique.
- 2°) Courbes de congélation.
- 3°) Poids spécifiques dans la zone homogène.
- 4°) Poids spécifiques le long de la courbe de trouble.
- 5°) Indices de réfractions dans la zone homogène
- 6°) Viscosités dans la zone homogène.
- 7°) Viscosités le long de la courbe de trouble.
- 8°) Tensions superficielles dans la zone homogène.
- 9°) Tensions superficielles le long de la courbe de trouble.
- 10°) Tensions de vapeur dans la zone homogène.
- 11°) Tensions de vapeur le long de la courbe de trouble.
- 12°) Courbes d'ébullition et de rosée sous la pression atmosphérique.
- 13°) Courbes d'ébullition à diverses pressions.
- 14°) Chaleurs spécifiques au voisinage du point critique.
- 15°) Chaleurs de mélange au voisinage du point critique.

D'autre part, nous avons étudié la conductibilité électrique du système eau-phénol-soude au voisinage du point critique et, à titre de vérification des résultats de certains auteurs, nous avons été amenés à reprendre plusieurs de leurs déterminations sur d'autres couples liquides, en particulier sur le couple hexane-nitrobenzène.

Les résultats obtenus que nous jugeons devoir être généralisés, nous ont permis, comme on le verra plus loin, de classer en deux groupes les propriétés physiques étudiées, selon que ces propriétés sont communes ou non aux deux couches en équilibre, et de pouvoir apprécier dans quelle mesure s'exerce l'influence de la zone critique.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ma vive reconnaissance à M. P. MONDAIN MONVAL, Maître de Conférences de l'Université, Professeur de Chimie-

Physique à notre Ecole, pour l'attention constante avec laquelle il a suivi mes travaux et l'intérêt actif qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je remercie également mes anciens professeurs et tout particulièrement M. BATTEGAY, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie, du profit que j'ai retiré de leur précieux enseignement.

Que MM. PASCAL, DARMOIS et HACKSPILL, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris qui ont bien voulu examiner mes travaux, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

---

## CHAPITRE PREMIER

### COURBE DE TROUBLE

Pour nous permettre de comparer nos résultats avec les données antérieures de la littérature, il était indispensable d'opérer avec des produits parfaitement purs. Nous verrons, en effet, plus loin, combien une trace d'impureté (eau, benzène, par exemple) a d'influence sur le point critique de dissolution du mélange d'aniline et de cyclohexane. Pour nous assurer de la pureté de ces liquides, nous avons vérifié les principales propriétés physiques, à savoir les points de fusion et d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction

**Produits de départ.** — Le cyclohexane utilisé (cyclo. pour cryoscopie, Poulenc) avant toute purification préalable se congelait pour la plus grande partie à température constante, soit 6°40. Nous avons éliminé, au cours de cristallisations successives, les fractions encore liquides au-dessous de 6°40, pour ne retenir que la partie congelée qui avait les propriétés physiques suivantes :

#### *Cyclohexane*

|                          | Schlegel         | T. et M.        |
|--------------------------|------------------|-----------------|
| Point de fusion.....     | 6°40             | 6°40            |
| Point d'ébullition ..... | 80°70 à 751 /mm  | 80°80 à 760 /mm |
| Densité.....             | à 11°70 : 0,7871 | à 15° : 0,78310 |
|                          | 20°50 : 0,7784   | 30° : 0,76928   |
|                          | 30°20 : 0,7692   | 60° : 0,74060   |
| Indice $n_D$ .....       | à 35°20 : 1,4175 |                 |
|                          | 31°20 : 1,4195   | à 15° : 1,42886 |
|                          | 25°20 : 1,4227   |                 |

En comparant, grâce à l'emploi d'un graphique, ces résultats avec les données les plus récentes de la littérature, mentionnées dans la colonne T. et M. [TIMMERMANS et MARTIN <sup>(1)</sup>], on voit qu'il y a concordance excellente, suffisante à elle seule pour conclure que, dans un cas comme dans l'autre, les produits utilisés avaient même degré de pureté.

Avant d'effectuer des mesures sur l'aniline, nous l'avons purifiée. Le produit initial (Pur Poulenc pour analyse) se présentait en effet sous l'aspect d'un liquide jaune-brun assez foncé. Après l'avoir séché sur du sulfate de sodium anhydre, fraîchement calciné, nous l'avons rectifié deux fois, et le distillat ainsi

obtenu était très faiblement jaune et possédait les propriétés physiques suivantes :

*Aniline*

|                            | Schlegel         | Tables de Landolt<br>5 <sup>e</sup> édition<br>2 <sup>e</sup> supplément |
|----------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Point de congélation ..... | — 6°55           | — 6°70                                                                   |
| Point d'ébullition .....   | 182°10 à 745 mm. | 184°40 à 760 mm.                                                         |
| Densité .....              | à 11°70 : 1,0291 |                                                                          |
|                            | 20°50 : 1,0214   | à 20° : 1,02160                                                          |
|                            | 30°20 : 1,0129   |                                                                          |
| Indice $n_D$ .....         | à 35°20 : 1,5780 |                                                                          |
|                            | 31°10 : 1,5805   | à 0° : 1,58629                                                           |
|                            | 25°20 : 1,5826   |                                                                          |

L'accord entre nos résultats et les données de la littérature est satisfaisant si on considère que l'aniline, conservée pendant un certain temps, se souille de produits d'oxydation, tels que l'aminophénol et ses dérivés. Ce sont ces substances qui expliquent la coloration de l'aniline, coloration qu'on ne peut pas éviter, même si on conserve le liquide dans un flacon noir et hermétiquement bouché. Pour obvier à l'inconvénient de ces souillures, nous avons séché et redistillé l'aniline chaque fois que nous entreprenions une nouvelle série de mesures, en ayant soin d'en déterminer à nouveau les constantes physiques principales.

Le fait même que le point critique de dissolution est très influencé par la présence de traces d'un troisième constituant, nous fournit un critère de pureté de nos produits des plus sérieux, supérieur à celui que peut donner l'examen des constantes physiques ordinaires. TIMMERMANS et MARTIN <sup>(1)</sup> indiquent comme P. C. du système Aniline-Cyclohexane 31°0. Nous trouvons 30°95, comme nous le montrerons plus loin. Or, 1 millièbre d'eau dans l'aniline, par exemple, élève le P. C. de plus de trois degrés.

**Non-existence d'une combinaison.** — Il n'existe dans la littérature aucune mention d'un composé d'addition ou d'une réaction chimique quelconque entre l'aniline et le cyclohexane. C'est, avec sa température critique de dissolution facilement accessible (31°) la raison du choix que nous avons fait de ce couple. Il était néanmoins nécessaire d'acquérir une certitude supplémentaire à cet égard, l'interprétation des courbes représentatives des propriétés physiques des mélanges devenant, dans le cas contraire, infiniment plus délicate.

Pour nous assurer nous-mêmes de ce fait, nous avons effectué des photographies de spectres d'absorption dans l'ultra-violet, au moyen d'un spectrographe de JOBIN et YVON. Sur la même plaque photographique, nous avons aligné onze spectres, correspondant aux mélanges à 0, 10, 20..... 90 et 100 % d'aniline. Un maximum d'absorption dans la succession des spectres aurait été un indice à prendre en sérieuse considération de la formation d'un complexe. Dans le cas contraire, qui est précisément celui du système aniline-cyclohexane,

où la variation de l'absorption est continue de l'un des composants à l'autre, on ne peut pas affirmer qu'il n'y a pas de composé d'addition. En effet, ce composé ne doit pas nécessairement présenter un pouvoir d'absorption caractéristique.

Sur le cliché que nous avons obtenu, la dernière raie visible sur les spectres correspondant aux mélanges de 10 à 100 % d'aniline est la raie 3342 $\mu$ . A peine marquée pour l'aniline, elle augmente d'intensité quand on va du côté des concentrations fortes en cyclohexane. Le cyclohexane n'absorbe qu'à partir de la raie 2483 $\mu$ . Nous n'avons considéré cette spectrographie que comme une probabilité de plus de l'absence de composé, sans pouvoir nous prononcer absolument en faveur de cette hypothèse que l'ensemble des faits connus et de nos présentes observations rend infiniment légitime.

Ainsi rassurés sur la pureté de nos produits et sur l'absence de combinaison entre eux, nous avons passé à l'étude détaillée de la solubilité réciproque du système aniline-cyclohexane.

**Tracé de la courbe de trouble.** — La méthode que nous avons employée est celle de la détermination du point de trouble : une solution, séparée en deux couches, est chauffée dans un bain d'eau à température croissante, jusqu'à 1 ou 2 degrés au-dessus de sa température de dissolution. Puis on laisse refroidir aussi lentement que possible et on note la température à laquelle il se forme un trouble.

Nous avons commencé à préparer par pesées très précises un grand nombre de mélanges à concentrations variables, contenus dans des flacons de 50 cm<sup>3</sup> de capacité, bouchés à l'émeri. Le volume du mélange était d'environ 25 cm<sup>3</sup>. Au moment de chaque mesure, nous substituions au bouchon de verre, un bouchon de caoutchouc percé d'un trou pour l'introduction d'un thermomètre. Nous avons préféré ce dispositif à l'emploi de tubes scellés, pour deux raisons. Il est, en effet, plus facile d'observer simultanément le thermomètre et le mélange si les deux sont aussi voisins que possible. D'autre part, quelques essais de lecture comparative des températures à l'intérieur du flacon, et dans son bain de chauffage, nous ont démontré que les deux températures différaient parfois de 1 à 2 dixièmes de degrés.

L'échelle du thermomètre employé était comprise entre — 4° et 102° centigrades, et subdivisée en dixièmes de degrés. Pour le vérifier, nous avons pris avec ce thermomètre le point d'ébullition de l'éther éthylique et le point de fusion de l'eau :

| Point d'ébullition trouvé                  | Point d'ébullition vrai (2)       | Correction           |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 33°80 à 743,3 mm. Hg<br>34°40 à 760 mm. Hg | 34°60 à 760 mm. Hg                | + 0°20               |
| Point de congélation<br>0°19               | Point de congélation vrai<br>0°00 | Correction<br>+ 0°19 |

On peut admettre que l'erreur sur le thermomètre est uniformément + 0°20. Dans tous les chiffres donnés, nous avons tenu compte de cette correction.

Un b cher de 4 litres, en pyrex, rempli d'eau servait de bain de chauffage. Pour assurer l'égalité de température dans tout le bain, on y avait disposé un agitateur hélicoïdal, m  par une turbine hydraulique. Un écran noir était placé derrière le b cher pour percevoir plus facilement l'apparition du trouble. Le flacon contenant la solution était plongé dans l'eau aussi profondément que possible, et agit  fortement à la main.

Plusieurs essais répétés nous ont donné pour les mêmes solutions des points de trouble différant au plus d'un demi dixième de degré. Nous avons noté en même temps les températures de disparition du trouble, celles-ci étant toujours légèrement supérieures à celles de l'apparition. L'ordre de grandeur des écarts est de un demi-dixième de degré au voisinage du point critique, et de un à deux dixièmes de degré dans les parties plongeantes de la courbe de solubilité. Les deux séries de points sont rassemblées (\*) dans le tableau I (fig. 3). Les points les moins précis sont certainement ceux qui sont de part et d'autre du point critique et assez éloignés de celui-ci. La raison en est la suivante : Pour ces points, la répartition en deux couches est très inégale. L'une d'elles présente une masse très faible, l'autre une masse relativement considérable. Or, l'inten-

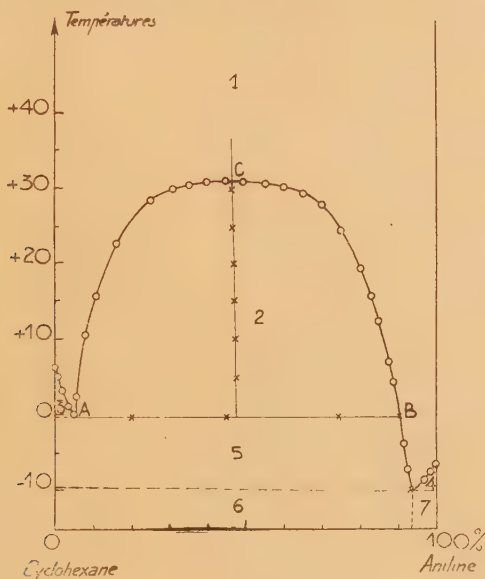


Fig. 3

sité du trouble causé par la séparation en deux couches est d'autant plus grande que le rapport de leurs masses est plus voisin de l'unité. C'est justement ce qui se produit au point critique où l'observation du trouble est en général très facile. On voit donc que de ce côté, nous serions favorisés pour la détermination exacte du point critique, s'il n'y avait un autre phénomène, voilant l'appa-

(\*) Les tableaux numériques sont reportés à la fin du mémoire, pages 59 et suivantes.

rition du trouble, et dont le maximum d'intensité a lieu précisément en ce point. Nous voulons parler de l'opalescence critique qui se manifeste par un voile blanc, uniforme, qui s'étend dans toute la solution. Nous l'avons observée dans les limites de concentration s'étendant de 30 à 65 % d'aniline. Cette opalescence, qui ne peut être confondue avec le trouble, c'est-à-dire la séparation en deux couches, n'en empêche pas l'observation, surtout si l'on est placé devant un écran noir, mais la rend plus délicate. Nous reviendrons plus tard sur le phénomène de l'opalescence critique.

Nous avons fait remarquer précédemment, qu'avec le temps, l'aniline se colorait notablement en brun. Le même phénomène se produit lorsque ce liquide est en contact avec le cyclohexane. Pour être certains que cette coloration n'amenait aucun déplacement du point de trouble, nous avons enfermé un mélange à 27,75 % d'aniline dans un tube scellé. Le point de trouble initial était à 29°30. Après quatre mois, l'aniline ayant pris sa coloration brune, nous avons repris le point de trouble qui s'est encore trouvé à 29°30. Après un an exactement, nous constatons encore la même température de trouble. Nous en concluons que, si l'aniline a été en fonction du temps le siège d'une réaction chimique, cette réaction n'a porté que sur une masse infime, la température de trouble n'ayant éprouvé aucune modification.

**Courbes cryoscopiques.** — Pour compléter la courbe de solubilité ainsi obtenue, il restait à tracer les courbes cryoscopiques des solutions de cyclohexane dans l'aniline et d'aniline dans le cyclohexane, la courbe de trouble venant se poser sur un palier appartenant à l'une d'entre elles. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau Ia. Des mélanges aux environs de 20, 45 et 75 % d'aniline se congèlent tous à — 0°15. Comme on le voit sur la figure 3, c'est une propriété commune à tous les mélanges qui donnent deux couches liquides par refroidissement convenable, c'est-à-dire les mélanges compris entre 5,08 et 93,99 % d'aniline.

Voyons ce que ces cryoscopies indiquent au point de vue du poids moléculaire des produits, en nous rapportant aux valeurs moyennes données par les courbes :

|               | % d'aniline | P. F.  | $\Delta t$ | $M = K \frac{S}{L \Delta t}$ | M théorique |
|---------------|-------------|--------|------------|------------------------------|-------------|
| K =<br>20.000 | 1,00        | + 4°41 | 1,99       | 101,5                        | 93,07       |
|               | 2,00        | + 2,71 | 3,68       | 111,0                        |             |
|               | 3,00        | + 1,45 | 4,95       | 125,0                        |             |
|               | 4,00        | + 0,52 | 5,88       | 141,5                        |             |
|               | 5,00        | — 0,10 | 6,56       | 162,0                        |             |
| K =<br>5.870  | 99,00       | — 7,37 | 0,68       | 87,2                         | 84,1        |
|               | 98,00       | — 7,95 | 1,30       | 92,2                         |             |
|               | 97,00       | — 8,48 | 1,87       | 97,1                         |             |
|               | 96,00       | — 8,93 | 2,38       | 103,0                        |             |
|               | 95,00       | — 9,40 | 2,81       | 110,0                        |             |

En extrapolant ces résultats expérimentaux jusqu'à une concentration nulle du corps dissous dans le solvant, on a pour l'aniline un poids moléculaire de 94,0 et pour le cyclohexane de 83,30. Les résultats sont approchés à environ 1 % du poids moléculaire théorique et l'on peut en déduire que ni l'aniline ni le cyclohexane ne sont des liquides associés.

**Diagramme général.** — Tous les résultats concernant la courbe de trouble sont représentés graphiquement sur la figure 3. Il serait difficile sinon impossible de déterminer le point critique par simple appréciation visuelle du maximum de cette courbe puisque cette dernière présente une région critique assez aplatie. Nous basant sur les considérations de ROTHMUND <sup>(3)</sup> sur le diamètre rectiligne, nous avons tracé cette ligne qui joint les milieux des cordes parallèles à l'axe des concentrations. D'après ROTHMUND, ce diamètre est une courbe très voisine d'une droite qui coupe la courbe de trouble en son point critique : il est, en effet, évident qu'en ce point, les concentrations des deux couches sont les mêmes et que, par conséquent, le point critique fait partie du diamètre rectiligne. Les nombreuses observations expérimentales de ROTHMUND justifient pleinement cette loi qui avait été démontrée antérieurement chez les corps purs par CAILLETET et MATHIAS <sup>(4)</sup> au cours de leur étude des variations de densité des liquides et de leur vapeur, en fonction de la température.

ROTHMUND, en fait, a observé à plusieurs reprises de légères déviations de ce diamètre rectiligne au voisinage du point critique. Il impute ces anomalies à la précision moins grande des mesures effectuées dans la région critique. D'après un travail expérimental, JONES et BETTS <sup>(5)</sup> attribuent ces courbures à la présence d'impuretés ou d'un troisième constituant : hydrate, polymère, composé d'addition. Dans le cas particulier que nous traitons, nous n'avons pas eu à envisager de telles complications, étant donné que la ligne des concentrations moyennes est dans toute son étendue une droite qui nous permet de mettre facilement le point critique en évidence et de préciser ses coordonnées.

La température critique du système aniline-cyclohexane est à **30°95** et correspond à un mélange à **45,70 % d'aniline**.

Comparons ces résultats avec ceux des auteurs qui ont déjà déterminé ce point critique. BUCHNER et KLEYN <sup>(6)</sup> trouvent une température de 31°3 correspondant, d'après la courbe tracée au moyen de leurs données numériques, à un pourcentage d'aniline voisin de 42. THIRY <sup>(7)</sup> indique 30°8 et 40 % d'aniline. DESSART, SIMON et CHAVANNES trouvent 31°0 <sup>(8)</sup>. Enfin, TIMMERMANS et MARTIN <sup>(1)</sup> donnent la température de 31°0 à quelques centièmes près, sans préciser la concentration correspondante. Les données nous manquent pour nous permettre de préciser la cause des divergences en ce qui concerne BUCHNER et KLEYN et THIRY. En admettant la température de 30°95, nous sommes parfaitement en accord avec TIMMERMANS et MARTIN dont les travaux présentent des garanties sérieuses en ce qui concerne les produits de départ.

**Déplacement du point critique.** — Pour voir à quel point la température critique est influencée par la présence d'une impureté, nous avons fait des expé-

riences avec l'eau et le benzène, impuretés les plus fréquentes de l'aniline et du cyclohexane.

| Impureté ajoutée | Point de trouble |       | $\Delta t$ |
|------------------|------------------|-------|------------|
|                  | avant            | après |            |
| 0,1 % $H_2O$     | 30°45            | 33°70 | + 3°25     |
| 0,5 % $C^6H^6$   | 30,70            | 29,40 | — 1,30     |

On conçoit aisément d'après ces chiffres la nécessité absolue d'employer des produits purs pour la détermination d'une courbe de trouble. Dans cet ordre d'idées, de nombreux savants ont fait des recherches sur la modification du point critique par l'addition d'une impureté. Citons parmi eux, BOUTARIC et NABOT, DOLIQUE, JONES et AWSTEL, TIMMERMAN, DUBRISAY et TOQUET <sup>(9)</sup> qui ont opéré sur divers systèmes. Les lois suivantes ont été déduites de ces études :

- 1) Si le 3<sup>e</sup> corps est soluble seulement dans l'un des constituants, la température critique est élevée.
- 2) Si le 3<sup>e</sup> corps est soluble dans les 2 constituants, la température critique est abaissée.

Dans le cas particulier du système cyclohexane-aniline, mis en présence d'eau, la 1<sup>re</sup> loi s'applique et, en ce qui concerne le benzène, c'est la 2<sup>e</sup> loi qui intervient.

Les auteurs précédemment cités ont fait des expériences en variant la concentration de l'impureté, ce qui donne des élévations ou des abaissements progressifs de la température critique. On conçoit, réciproquement, qu'il soit possible d'effectuer un dosage quantitatif de l'impureté, connaissant la variation du point de trouble.

**Régions.** — Avant de passer à l'étude détaillée des propriétés physiques des mélanges d'aniline et de cyclohexane, précisons les différentes régions délimitées par les courbes sur la figure 3. Pour faciliter les compréhensions du diagramme, nous avons numéroté les différentes régions de 1 à 7 :

Région 1 : liquide homogène.

Région 2 : liquide séparé en deux couches.

Région 3 : cyclohexane solide + liquide riche en cyclohexane.

Région 4 : aniline solide + liquide riche en aniline.

Région 5 : cristaux de cyclohexane + liquide riche en aniline.

Région 6 : cristaux de cyclohexane + eutectique E.

Région 7 : cristaux d'aniline + eutectique E.

## CHAPITRE II

### POIDS SPÉCIFIQUES

---

**Isothermes de densité.** — Pour la détermination des densités des mélanges homogènes d'aniline et de cyclohexane, à diverses températures, nous avons employé la méthode du flacon comme étant la plus précise. Nous disposions, à cet effet, d'une série de flacons à densité, au col étroit et gradué, d'une capacité d'environ 18 cm<sup>3</sup>. Nous les avons étalonnés avec de l'eau, pour en connaître le volume intérieur à différentes températures. L'expérience nous a montré que la variation de ce volume est très sensiblement linéaire.

Après cet étalonnage préliminaire, nous avons introduit les mélanges liquides, de concentrations connues, préparés préalablement par pesée directe des constituants. Puis, nous avons plongé toute la série des flacons dans un bain thermostatique, réglé à la température voulue. Nous avons opéré pour la 1<sup>re</sup> série à la température la plus basse que nous voulions atteindre dans ces mesures, ce qui évitait une addition ultérieure de liquide, pour conserver le même volume. Après un séjour dans le bain à température constante, d'une durée d'une demi-heure, en ayant soin d'agiter les flacons de temps en temps, nous avons ajusté au niveau correspondant à l'étalonnage. Après avoir séché et pesé toute la série des flacons, nous les avons remis dans le thermostat réglé à une température supérieure, pour procéder à la détermination suivante.

Il est évident que nous n'avons pesé que les flacons contenant des mélanges homogènes à la température du thermostat. Toutes nos pesées ont été effectuées sur une balance de précision, sensible au dixième de milligramme. Pour tous les résultats résumés dans nos tableaux, nous avons tenu compte de la correction due à la poussée de l'air, qui n'est pas négligeable. En effet, pour le cyclohexane, par exemple, nous avons trouvé, sans tenir compte de la poussée de l'air, une densité de 0,7868 à 11°70. Après correction de poussée, la densité trouvée était de 0,7871, ce qui constitue une erreur qu'il n'est pas permis de négliger.

Les variations de la densité (par rapport à l'eau à 4°) des mélanges d'aniline et de cyclohexane, sont représentées graphiquement sur la figure 4 (Tableau II). Pour ne pas encombrer inutilement ce diagramme (la variation des densités en fonction de la température étant petite), nous n'y avons reporté que les isothermes à 0°29, 20°50, 31°10 et 40°10. L'isotherme à 31°10 a été choisie à dessein très proche de la température critique (30°95). Une influence éventuelle de l'état critique se ferait sentir sans aucun doute sur cette courbe. Le simple examen du réseau d'isothermes obtenu, nous montre qu'il n'en est rien.

Tant qu'on se trouve au-dessus du point critique, les courbes présentent une allure régulière. Au-dessous du point critique, la zone hétérogène se découpe simplement dans le réseau des courbes, sans nullement les déformer (fig. 4).

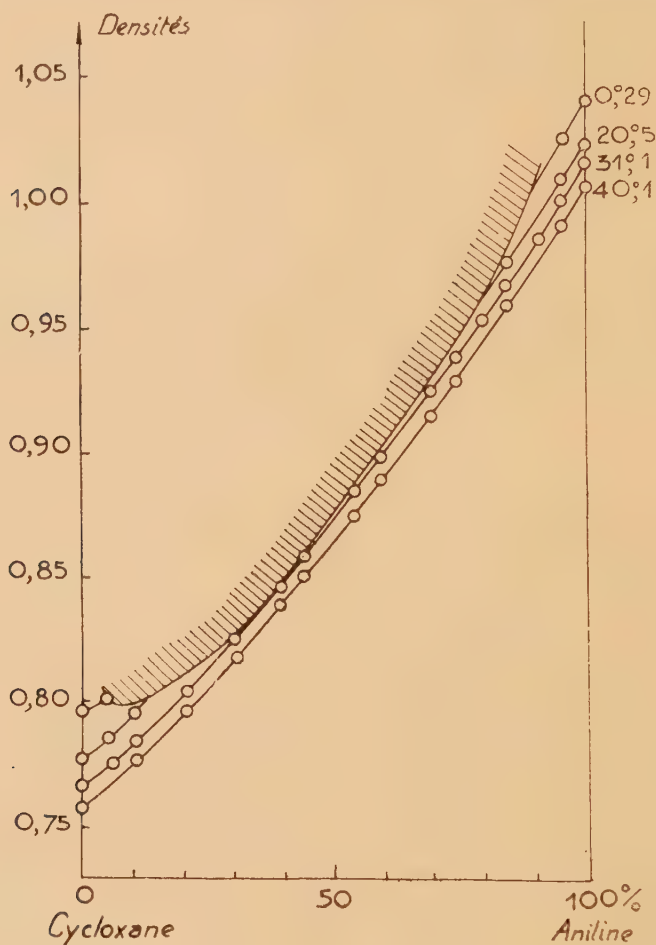


Fig. 4.

**Densités le long de la courbe de trouble.** — Nous aurions pu déterminer les densités le long de la courbe de trouble par simple extrapolation des courbes de poids spécifiques en fonction de la température. Nous avons préféré opérer par mesure directe de la densité de chaque couche à température variable et, pour cela, nous avons employé la balance de MOHR.

Le mode opératoire était le suivant : le récipient cylindrique contenant l'un des constituants, l'aniline par exemple, était introduit dans un thermostat réglé à 0°3. On ajoutait peu à peu du cyclohexane, en agitant, jusqu'à obtention d'une deuxième couche. L'égalité de température étant réalisée entre le

cylindre et le bain extérieur, on plongeait le flotteur dans la couche de grand volume riche en aniline et on effectuait la mesure de densité. Puis on élevait la température, on agitait, et s'il était nécessaire, on ajoutait du cyclohexane. L'équilibre établi, on faisait la lecture de densité, etc., et ceci jusqu'à ce qu'on arrive au point critique. Dans l'intervalle de 2 mesures, on tenait le cylindre bouché, tout en y maintenant le flotteur immergé. Cette première série de mesures donnait une branche de courbe. L'autre s'obtenait aisément en opérant de la même façon, mais en inversant le rôle des deux constituants.

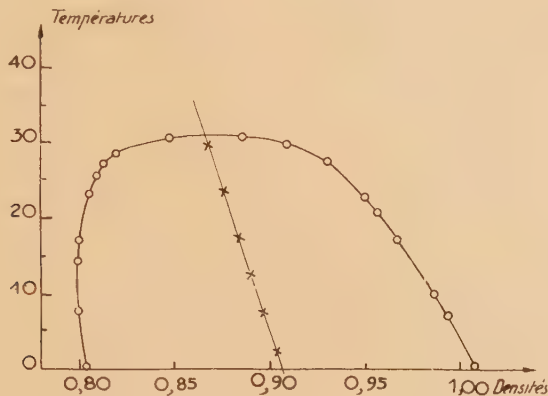


Fig. 5.

Comme pour la méthode du flacon, nous avons effectué les corrections, nécessitées par la poussée de l'air. Par exemple, pour un flotteur de 10 cm<sup>3</sup>, et une phase à 78,50 % d'aniline, à 21°0, la densité sans correction est de 0,9569. Après la correction, la densité devient 0,9584. La correction est donc notable et ne saurait être négligée.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III et représentés par la figure 5. On voit que cette courbe est d'une régularité très grande, même au voisinage de la température critique. Tout au plus remarque-t-on que dans cette région la courbe est très aplatie, ce qui s'explique aisément par le fait que, dans cette zone, la concentration et, par suite, la densité, changent beaucoup pour une variation relativement petite de la température. Le tracé du diamètre rectiligne (qui de même que précédemment ne présente aucune courbure anormale) nous permet de préciser la densité au point critique, qui est de 0,8662.

En se reportant à la figure 3, on peut tracer la courbe des variations des densités le long de la courbe de trouble en fonction des concentrations en aniline, telle que nous l'avons représentée sur la figure 4, où elle délimite la zone dans laquelle le liquide est séparé en deux couches.

Nous n'avons trouvé aucune indication de densités dans la littérature, se rapportant aux mélanges d'aniline et de cyclohexane. Néanmoins, quelques auteurs ont effectué des travaux sur d'autres systèmes binaires, à miscibilité partielle. TSAKALOTOS <sup>(10)</sup> a étudié les densités à 26° du système eau-acide iso-

butyrique (P. C. = 23°5) et celles à 20° du système amylène-aniline (P. C. = 14°4). En ce qui concerne un point critique « inférieur », ce même auteur a étudié le système triéthylamine-eau (P. C. = 18°7). Les densités à 15° varient régulièrement en fonction des concentrations, comme pour les systèmes précédents. L'auteur conclut de ses recherches que l'allure des courbes est indépendante du voisinage de l'état critique. SCHUKAREW <sup>(11)</sup> a étudié les densités à 88° du système acétylacétone-eau (P. C. = 85°1) et n'a pu mettre également en évidence aucune anomalie. Enfin, TIMOFEEV et STACHORSKY <sup>(12)</sup> ont mesuré les densités à 8° et 15°, du système nitrobenzène-n-hexane. Leurs résultats semblent être faussés par l'emploi de produits impurs, comme le révèle le point critique très inférieur à celui que peuvent donner des déterminations exactes. Néanmoins, les courbes tracées sont tout à fait comparables aux nôtres, ce qui confirme une fois de plus que le voisinage du point critique est sans influence sur l'allure générale des courbes de densités.

En ce qui concerne l'étude des poids spécifiques des deux couches en présence, citons les travaux de NAOYASU SADA <sup>(13)</sup> qui a déterminé les densités des couches conjuguées du système nicotine-eau. Leurs courbes représentatives se coupent à 96°, par suite de l'inversion des poids spécifiques des deux couches. A côté de cette particularité remarquable, l'auteur ne signale aucune irrégularité au voisinage du point critique (inférieur). Un autre cas semblable d'inversion des couches a été signalé par BARBAUDY <sup>(14)</sup> pour le système ternaire alcool méthylique-benzène-eau. Notons enfin que plusieurs auteurs ont mesuré les densités le long de la courbe de trouble de nombreux systèmes ternaires. FÖRSTER <sup>(15)</sup>, DESMAROUX <sup>(17)</sup> REILLY et RALPH <sup>(17)</sup>. Dans chaque cas, le passage par le point critique ne se signale en rien sur la courbe des densités.

*Etude dilatométrique.* — Nous avons essayé de percevoir le moment où s'effectue la démixtion, en suivant au dilatomètre la variation de volume, en fonction de la température descendante, de plusieurs mélanges se séparant en deux couches. Dans aucun cas, quelle que soit la concentration de ces mélanges, voisine ou éloignée de la concentration critique, nous n'avons pu mettre en évidence une discontinuité des courbes, ce qui aurait prouvé qu'au moment de la séparation en deux couches, il y a changement de volume total.

Cette observation est d'ailleurs en parfait accord avec le résultat du calcul des volumes à diverses températures du mélange séparé en deux couches.

Calculons, en effet, ce volume à trois températures, l'une infiniment peu supérieure au point de trouble, lorsque le mélange est homogène, les deux autres à 3° et 8° au-dessous de ce point, le mélange étant alors hétérogène. Nous utiliserons pour ce calcul les valeurs des densités le long de la courbe de trouble qui sont condensées dans la figure 5.

Prenons, par exemple, 100 grammes d'un mélange à 69 % d'aniline. A 28° + ε, sa densité est de 0,9282 et par conséquent, son volume sera :

$$\frac{100}{0,9282} = 107,76 \text{ cm}^3.$$

Calculons à  $t^0$ , la somme des volumes de 2 couches conjuguées. Soit  $m$  et  $n$  les masses de ces dernières, en nous reportant à la figure (6), nous avons la relation générale :

$$m \times \overline{AB} = n \times \overline{AC}$$

ou :

$$(1) \quad \frac{m}{n} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

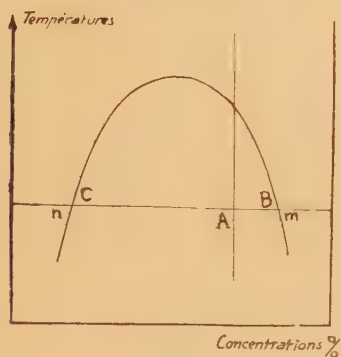


Fig. 6

Et, d'autre part, nous avons fixé à 100 grammes le poids du mélange, donc :

$$(2) \quad m + n = 100.$$

A l'aide de ces deux équations, nous pouvons connaître  $m$  et  $n$ ,  $\overline{AC}$  et  $\overline{AB}$  pouvant être précisés par simple lecture de la figure 3.

En combinant les équations (1) et (2) nous trouvons :

$$m = 100 - n$$

$$m = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \cdot n$$

ce qui donne :

$$100 - n = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \cdot n$$

et :

$$n = \frac{100}{\frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} + 1}$$

$$m = 100 - n$$

$m$  et  $n$  étant connus, les volumes correspondants s'obtiennent en divisant  $m$  et  $n$  par les densités respectives.

A 20° on a :

$$\frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} = \frac{55,5}{10,3}$$

donc :

$$\frac{m}{n} = 5,39$$

D'où :

$$n = \frac{100}{5,39 + 1} = 15,80 \text{ gr.}$$

$$m = 100 - 15,80 = 84,20 \text{ gr.}$$

La densité correspondant à  $n$  est de 0,802, celle correspondant à  $m$  de 0,960, on aura donc pour la somme des volumes :

$$\frac{84,20}{0,960} + \frac{15,80}{0,802} = 107,4 \text{ cm}^3.$$

Faisons les même calculs à 25 A° cette température, nous avons :

$$\frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} = \frac{50,9}{4,85}$$

donc :

$$n = \frac{100}{11,49} = 8,70 \text{ gr.}$$

$$m = 100 - 8,70 = 91,30 \text{ gr.}$$

La somme des volumes sera alors de :

$$\frac{91,30}{0,9425} + \frac{8,70}{0,8083} = 107,62 \text{ cm}^3.$$

La différence entre ce volume et celui obtenu à 20° s'explique aisément par la contraction provoquée par l'abaissement de température. En extrapolant ces deux valeurs jusqu'à 28° —  $\varepsilon$ , on trouve une valeur très voisine de 107,8.

Il n'y a donc pas changement de volume en passant par le point de trouble, de sorte que l'observation dilatométrique ne doit signaler par aucune discontinuité la séparation en deux couches.

### CHAPITRE III

#### INDICES DE RÉFRACTION

Les indices de réfraction des mélanges de cyclohexane et d'aniline ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre de FÉRY, à lecture directe, donnant la quatrième décimale. Le point délicat des mesures consiste à éviter toute évaporation de liquide, pour maintenir les concentrations constantes. Dans ce but, nous avons hermétiquement bouché la cuve en forme de prisme par un petit couvercle luté à la pâte plastique. De la sorte, un mélange, maintenu pendant deux heures

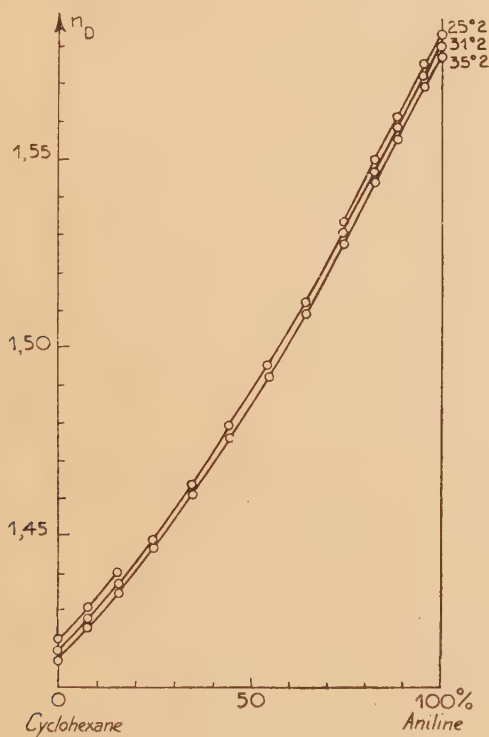


Fig. 7

à 35°2, ne subissait qu'une variation d'indice de deux unités seulement de la 4<sup>e</sup> décimale. Pour nos mesures, les variations d'indice sont inappréciables si l'on songe que la durée des opérations pour un même mélange est de beaucoup inférieure, l'équilibre de température entre le bain extérieur et le mélange renfermé dans la cuve étant établi au bout d'un quart d'heure.

Nous avons, de cette manière, obtenu les indices (mesurés pour la raie D) du tableau IV représentés graphiquement sur la figure 7. Les isothermes à 35°2, 31°2 et 25°2 forment un réseau en tous points comparable au diagramme représentatif des densités. Aucune irrégularité ne se manifeste au voisinage de la température critique. Comme précédemment, la zone hétérogène se découpe simplement dans le réseau, sans nuire à sa régularité.

De semblables déterminations étant très rares dans la littérature, des mesures analogues sur les mélanges de nitrobenzène et d'hexane ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le système aniline-cyclohexane. Les chiffres obtenus sont résumés dans le tableau V :

La figure 8 montre qu'il n'y a aucune anomalie au voisinage du point critique qui se trouve à 20°60 pour une concentration de 51,5 % de nitrobenzène <sup>(18)</sup>.

Dans la littérature aucune mention n'est faite d'une étude antérieure d'indices des mélanges aniline-cyclohexane. Par analogie, nous pouvons rapprocher l'étude de FRIEDLANDER <sup>(19)</sup> des indices des mélanges d'acide isobutyrique et

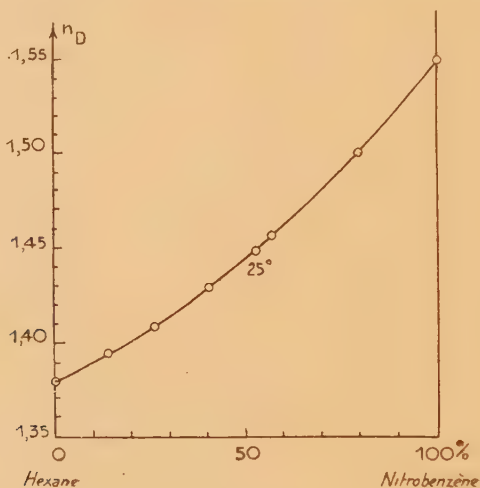


Fig. 8

d'eau. L'auteur fait remarquer que, contrairement à ce qu'il attendait, il n'y a aucune anomalie dans la courbe représentative, anomalie attribuable à l'opalescence critique. Nous avons observé nous-mêmes que cette opalescence ne gêne en rien les mesures d'indice au réfractomètre FEHY. Tout au plus observe-t-on une diminution d'intensité de la lumière transmise, intensité qui s'annule brusquement lorsque la séparation en 2 couches se produit.

BARBAUDY <sup>(20)</sup> reprenant les expériences de TAYLOR <sup>(21)</sup> a étudié les variations des indices de réfraction le long de la courbe de trouble, pour le système ternaire eau-alcool éthylique-benzène. Les courbes représentatives tracées par ces savants sont parfaitement régulières et franchissent le point critique sans le révéler en aucune manière.

## CHAPITRE IV

### VISCOSITÉ

---

Les viscosités des mélanges d'aniline et de cyclohexane ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre assez semblable à celui d'OSTWALD, sorte de pipette dont le tube d'écoulement est capillaire. Un volume constant  $V$  s'écoule par le capillaire de rayon  $r$  pendant le temps  $t$ . La viscosité sera donnée par la formule de POISEUILLE :

$$\eta = \frac{r^4 \Delta p t}{8 V l} \quad \text{en unités C. G. S. (dynes/cm}^2 \text{/sec.)}$$

où  $\Delta p$  est la pression qui provoque l'écoulement du liquide à travers le tube de longueur  $l$ .

Si l'on opère avec deux substances différentes, on aura pour le rapport des viscosités :

$$\begin{aligned} \frac{\eta_1}{\eta_2} &= \frac{r^4 \Delta p_1 t_1 \cdot 8 V l}{r^4 \Delta p_2 t_2 \cdot 8 V l} \\ &= \frac{\Delta p_1 \cdot t_1}{\Delta p_2 \cdot t_2} \end{aligned}$$

ou bien, en écrivant que  $\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}$  est égal au rapport des densités :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2}$$

Si l'on connaît  $\eta_2$ ,  $d_2$  et  $t_2$ , il est facile de déterminer  $\eta_1$ . Nous avons pris comme 2<sup>e</sup> liquide, de l'eau. D'où :

$$\eta_1 = \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_1 t_1}{d_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t_{\text{H}_2\text{O}}} = K \cdot d_1 t_1.$$

**Isothermes de viscosité.** — Le liquide dont on mesure la viscosité était introduit dans un tube à essais de grand diamètre, fermé par un bouchon supportant le thermomètre et le viscosimètre qui plongeait dans le liquide jusqu'à un repère marqué sur le capillaire. Un troisième tube, permettait le passage de l'air au moment de la mesure. Tout cet appareil était maintenu à température constante à l'intérieur d'un bain thermostatique. Dans l'intervalle de deux mesures, pendant que se réalisait l'équilibre de température, tube d'arrivée d'air et viscosimètre étaient maintenus fermés, pour empêcher toute évaporation du

liquide. Pour la mesure, on libérait le tube d'arrivée de l'air et on faisait monter le liquide dans le viscosimètre par simple aspiration. Le temps était mesuré au moyen d'un chronomètre donnant le cinquième de seconde. La durée moyenne d'écoulement était voisine de 50 secondes. La précision obtenue sur le temps était de l'ordre de 0,4%.

Les résultats du tableau VI où les viscosités sont données en unités C. G. S., sont représentés graphiquement sur la figure 9. Le réseau de courbes est



Fig. 9

constitué par les isothermes de 21°2, 25°8, 31°75, 42°2 et de 63°5. Comme dans les cas précédents, la régularité des courbes est parfaite et aucune influence du point critique ne se fait sentir. La courbe de trouble limite tout simplement la zone où l'on a affaire à 2 phases et les isothermes se raccordent à cette courbe sans anomalie.

**Isologues.** - - Parallèlement à la détermination des isothermes de viscosité, nous avons effectué des mesures sur des mélanges à concentration fixe, en variant la température. Les courbes que nous avons obtenues (Tableau VII et figure 10) sont très régulières et viennent s'intercouper avec la courbe de trouble sans montrer aucune distorsion ni variation de pente.

Ceci est une preuve certaine que les courbes de viscosité ne sont pas influencées par la région critique.

**Viscosités le long de la courbe de trouble.** — Pour compléter la figure 9, nous avons effectué la mesure des viscosités des deux phases conjuguées. L'appareillage employé était le même que précédemment. Les résultats obtenus sont

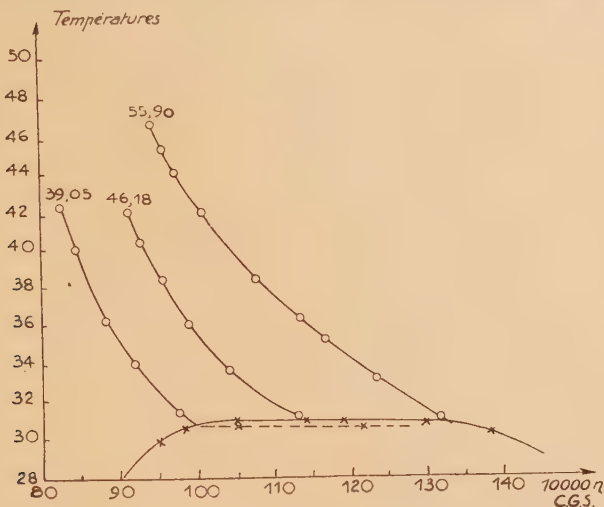


Fig. 10

ceux du tableau VIII représentés par la figure 11. Aucune irrégularité ne se manifeste dans la zone critique. Un très léger aplatissement de la courbe s'interprète comme dans le cas des densités par la grande variation de concentration qui correspond dans la zone critique à une petite variation de température.

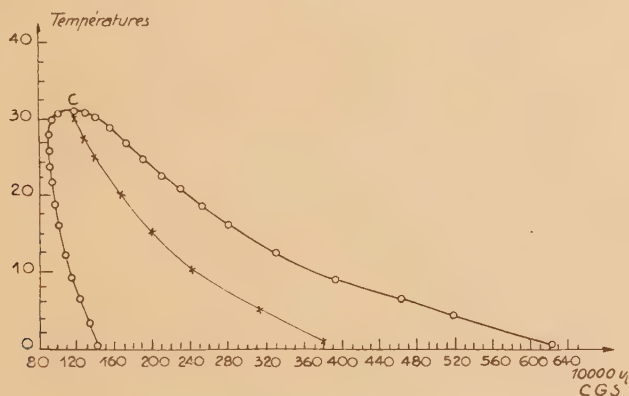


Fig. 11

Par analogie avec la construction effectuée sur la courbe de solubilité réciproque, et la courbe des densités le long de la courbe de trouble, nous avons

tracé la ligne joignant le milieu des cordes parallèles à l'axe des viscosités. Le prolongement de cette ligne nous permet de préciser la viscosité au point critique qui est de 0,01140, C. G. S.

**Viscosité dans la région critique.** — On vient de voir que nos mesures ne révèlent aucune influence de la proximité du point critique sur la viscosité. Nous nous trouvons, sur ce point, en contradiction avec certaines affirmations dont quelques-unes sont reproduites dans des ouvrages d'enseignement ou de technique, à savoir que la proximité de la zone critique occasionnerait une augmentation très sensible de la viscosité, augmentation explicable par l'état colloïdal qui caractériserait la proximité critique.

Afin de serrer les faits d'aussi près que possible, nous avons tracé la courbe des variations de viscosité, à toute une série de températures décroissantes, d'un mélange très voisin de la concentration critique et cela au-dessus et, autant que possible, au-dessous de son point de trouble. Nous avons pu constater en effet que dès que le mélange homogène, par suite d'un abaissement suffisant de la température, s'est transformé en une émulsion hétérogène, sa viscosité globale dépend essentiellement des conditions de la mesure, en particulier de l'agitation dont l'influence est capitale sur le degré de dispersion de l'émulsion.

Le tableau suivant indique les temps d'écoulement d'un mélange à 43 % d'aniline qui, par refroidissement, après avoir montré le phénomène de l'opalescence critique, se trouble à 30°90.

| T°   | Temps d'écoulement | Observations                                            |
|------|--------------------|---------------------------------------------------------|
| 34°0 | 54 secondes        |                                                         |
| 34,7 | 60 »               |                                                         |
| 31,2 | 63 3/5 »           |                                                         |
| 31,1 | 64 »               |                                                         |
| 30,9 | 64 4/5 » (trouble) | Mesure sans agitation.                                  |
| 30,9 | 61 4/5 » (trouble) | Avec agitation.                                         |
| 24,3 | 73 3/5 » (trouble) | Sans agitation, en prélevant dans la couche inférieure. |
| 24,3 | 63 » (trouble)     | Avec agitation.                                         |

Nous noterons tout d'abord qu'il est difficile de comparer, scientifiquement parlant, la viscosité d'un mélange homogène et d'une émulsion hétérogène. Néanmoins, si l'on passe outre, on se rendra compte que lorsqu'on a affaire à une émulsion, les mesures perdent toute signification précise car elles dépendent essentiellement du degré de dispersion de l'émulsion qui est évidemment fonction de l'agitation. Mais il n'y a pas là une relation applicable à chaque cas et tout ce qu'il est permis de conclure, c'est que dès que le mélange se trouble, sa viscosité suit une nouvelle loi en fonction de la température, loi dépendant de la nature des constituants et du degré de dispersion de l'émulsion produite.

Des déterminations de viscosité de mélanges binaires au voisinage de la courbe de trouble ont été effectuées par ROTHMUND <sup>(22)</sup>, FRIEDLANDER <sup>(19)</sup> et DRAPIER <sup>(23)</sup> sur les systèmes eau-acide isobutyrique, eau-phénol, nitrobenzène-

hexane. Dans chaque cas, on constata un changement d'allure parfaitement net des courbes de viscosité en fonction de la température, changement d'allure qui apparaît, selon les auteurs, ou au point de trouble, ou au-dessous, mais très près de ce point. Il ne nous paraît pas douteux, après les expériences que nous avons reproduites que, dans chaque cas, ce changement d'allure ne coïncide exactement avec le point de trouble, point qu'il n'est d'ailleurs pas toujours facile de percevoir dans un viscosimètre où la température, malgré toutes les précautions, ne peut être connue avec certitude en chacune de ses parties à mieux d'un vingtième de degré près. Dans le cas des expériences de DRAPIER sur le système nitrobenzène-hexane, il suffit de tracer au moyen des données numériques de cet auteur le réseau des courbes d'isoconcentration pour se rendre compte que les changements d'allure qu'il a observés sont causés, sans le moindre doute, par la séparation en deux phases, les températures correspondantes étant justement celles de trouble.

**Système Nitrobenzène-Hexane.** — Afin d'appuyer cette conclusion, nous avons refait en détail les mesures de DRAPIER sur le système nitrobenzène-hexane. Malheureusement, l'hexane dont nous pouvions disposer (hexane du pétrole, soumis à plusieurs rectifications) n'était pas absolument pur. Il en

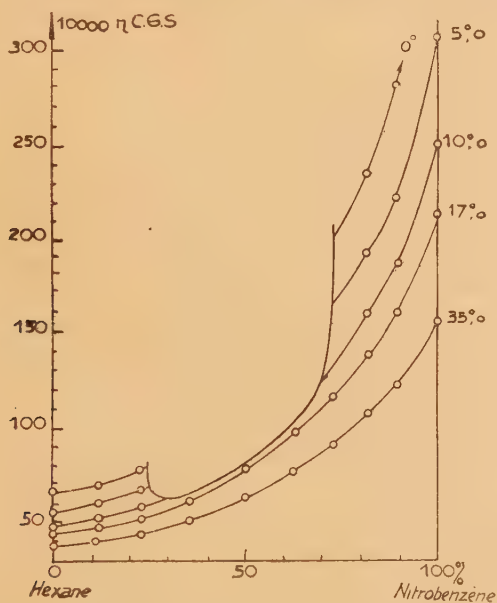


Fig. 12

résulte que la courbe de trouble obtenue est légèrement décalée par rapport à la véritable courbe de solubilité réciproque du système. Ce fait ne doit pas nous arrêter, car la présence d'une faible proportion d'un troisième constituant ne modifiera pas l'influence de la proximité critique sur la viscosité des mélanges homogènes, si celle-ci existe.

Nous avons déterminé quelques points de la courbe de solubilité obtenue avec du nitrobenzène cryoscopique et notre hexane :

| % Nitrobenzène | t°    | % Nitrobenzène | t°    |
|----------------|-------|----------------|-------|
| 28,5           | 8°20  | 60,0           | 15,58 |
| 33,1           | 14°45 | 63,0           | 14,60 |
| 43,5           | 16°00 | 70,2           | 11,4  |
| 50,0           | 16°29 | 73,0           | 8,0   |
| 57,0           | 16°00 |                |       |

Les viscosités des mélanges hexane-nitrobenzène mesurées comme celles du système aniline-cyclohexane sont rassemblées dans le tableau IX auquel correspondent les figures 12 et 13. Les courbes de viscosité, relatives à une

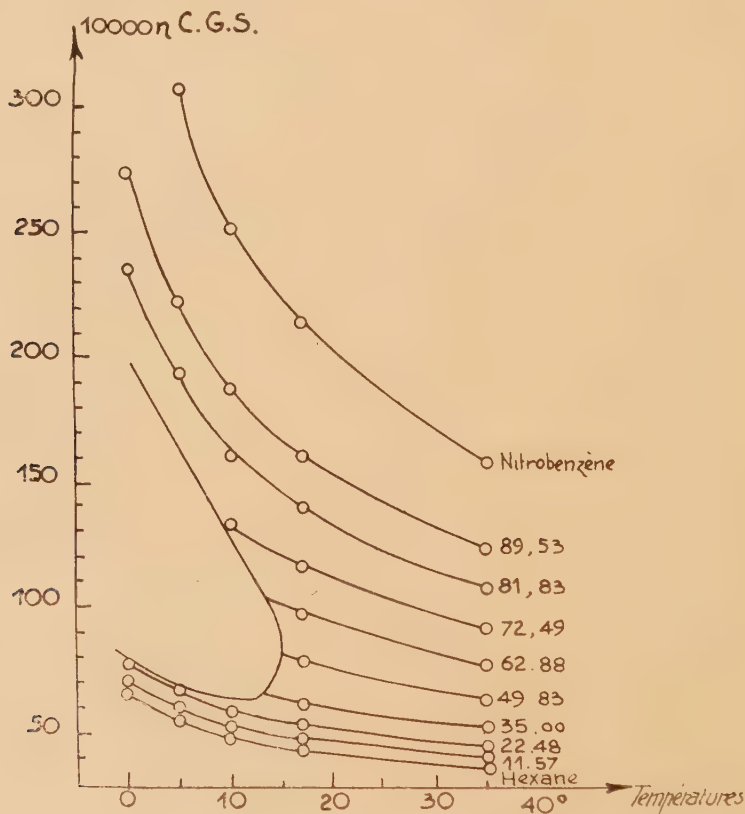


Fig. 13

même concentration, viennent s'intercouper avec la courbe de solubilité réciproque sans montrer dans la région critique et dans la zone de l'opalescence cri-

tique aucun changement d'allure indiquant une augmentation de viscosité. Il en est naturellement de même du réseau des isothermes de viscosité. Il ne nous semble pas douteux que dans les expériences de DRAPIER, les distorsions des courbes sont uniquement dues au fait que cet auteur, sans s'en rendre compte ou sans l'avoir signalé, a franchi la ligne de trouble.

Si on ne peut guère rien reprocher aux recherches de ROTHMUND au point de vue expérimental, il en est tout autrement en ce qui concerne l'interprétation de ses résultats, surtout celle qui en a été donnée ultérieurement par d'autres que ce savant. Considérons un mélange binaire homogène voisin de la concentration critique, à une température légèrement supérieure. Abaissons lentement sa température. Sa viscosité augmente et beaucoup plus rapidement que cette dernière, fait absolument normal que l'on rencontre chez tous les corps purs ou mélanges liquides. Au moment du trouble, la loi de variation de la viscosité change brusquement. Dans beaucoup de cas, la nouvelle loi de variation conduit à une courbe dont la pente est de signe opposé à celle qui caractérisait le mélange homogène. Il en résulte évidemment un maximum (fig. 14).

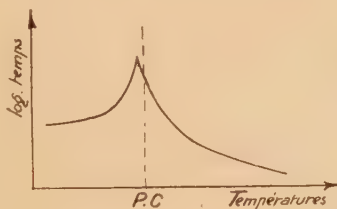


Fig. 14

Nous ne nions en aucune façon l'existence, dans certains cas, de ce maximum graphique. Mais nous nous élevons vivement contre la signification qui lui a été attribuée, à savoir qu'au voisinage de la courbe de trouble, on constate un accroissement de la viscosité, celle-ci passant même par un maximum. L'accroissement de viscosité, tout à fait normal, est simplement dû à l'abaissement de la température. Il serait de même importance si le mélange ne se séparait pas en deux couches. Il suffit, pour s'en rendre compte, de le comparer avec des courbes de viscosité de mélanges binaires restant homogènes à la même température. Quant au maximum, c'est un simple point anguleux pouvant, pour certains mélanges binaires, présenter une ordonnée maxima. De plus, l'angle d'intersection des deux courbes pour un même mélange est, comme nous l'avons précédemment indiqué, essentiellement fonction du degré de dispersion du mélange séparé en deux couches.

Dans ses travaux théoriques sur les rapports de la viscosité avec la constitution au point de vue de la polarité des mélanges, ERRERA<sup>(24)</sup> trace quelques isothermes de viscosité du système nitrobenzène-hexane en s'appuyant sur les données expérimentales de DRAPIER. L'isotherme critique montre une distorsion dont ERRERA donne l'explication suivante : « Avant la séparation en deux couches, chacune des deux phases passe par un état colloïdal auquel correspond

un maximum de viscosité ». Il ne nous paraît pas impossible, bien au contraire, que l'on puisse envisager dans la zone critique homogène un état colloïdal des mélanges, mais nous ne pouvons souscrire au maximum de viscosité dont l'existence est contredite par les faits.

Nous avons trouvé dans la littérature des résultats parfaitement en accord avec les nôtres, dans les travaux de TSAKALOTOS (*loc. cit.*), qui a étudié les viscosités des mélanges déjà cités dans le chapitre des densités, à savoir : acide isobutyrique — eau et aniline-amylène. La courbe des viscosités, qui traverse la zone de l'opalescence critique, ne présente aucune irrégularité, ce qui confirme nos résultats en infirmant ceux de DRAPIER et les interprétations que l'on en donne à tort.

---

## CHAPITRE V

### TENSIONS SUPERFICELLES

---

**Isothermes des tensions.** — Des trois méthodes courantes de détermination des tensions superficielles d'un liquide (mesure de l'ascension capillaire, poids des gouttes, pression nécessaire à la formation d'une bulle de gaz à l'intérieur du liquide) nous avons préféré la mesure de l'élévation dans un tube capillaire. Cette méthode nous a semblé la plus simple au point de vue de l'appareillage et des précautions à prendre dans notre cas particulier.

Pour la méthode des gouttes, en effet, il est indispensable d'avoir un tube capillaire dont l'orifice soit bien déterminé et le débit compris entre certaines limites dépendant du liquide étudié. D'autre part, dans son travail expérimental, REYNOLDS <sup>(25)</sup> a montré par des essais parallèles que cette méthode est entachée d'une erreur constante, contrairement à la méthode statique d'ascension capillaire. Enfin, une raison d'ordre pratique nous a fait rejeter la méthode des gouttes : l'évaporation considérable des mélanges d'aniline et de cyclohexane. Il est, en effet, pratiquement impossible d'empêcher cette évaporation sur les gouttes. Quant à la mesure de la pression nécessaire à la formation d'une bulle, elle est délicate en elle-même puisqu'il s'agit de pressions excessivement faibles.

La méthode de l'ascension capillaire se prête très bien à l'étude des mélanges volatils. Nous avons opéré de la manière suivante : une éprouvette de 5 centimètres de diamètre plongée dans un thermostat contient le liquide sur lequel doit être faite la mesure. Le tube capillaire, le tube d'arrivée d'air et le thermomètre sont supportés par le bouchon qui ferme l'éprouvette. Le capillaire et le tube d'arrivée d'air sont maintenus fermés, dans l'intervalle des mesures, pour éviter toute évaporation. L'équilibre de température établi, on fait monter et descendre le liquide dans le capillaire, à plusieurs reprises, puis on laisse le niveau se stabiliser librement. On détermine l'élévation au moyen d'un viseur qui permet de lire le dixième de millimètre.

La tension superficielle est donnée par la formule :

$$\alpha = \frac{r h g d}{2}$$

Dans cette formule,  $r$  est le rayon du tube,  $h$  la hauteur dans le capillaire,  $g = 981$  et  $d$  la densité du liquide,  $h$  étant exprimé en centimètre,  $\alpha$  s'obtient en dyn./cm.

Pour un deuxième liquide, à la même température, on a une formule semblable :

$$\alpha' = \frac{rh'g'd'}{2}$$

ce qui donne pour le rapport :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{hd}{h'd'}$$

ou :

$$\alpha = \frac{\alpha'}{h'd'} h \cdot d = K \cdot h \cdot d$$

si on détermine  $\alpha'$ ,  $h'$  et  $d'$  pour l'eau.

On voit donc que la détermination de la tension superficielle se ramène

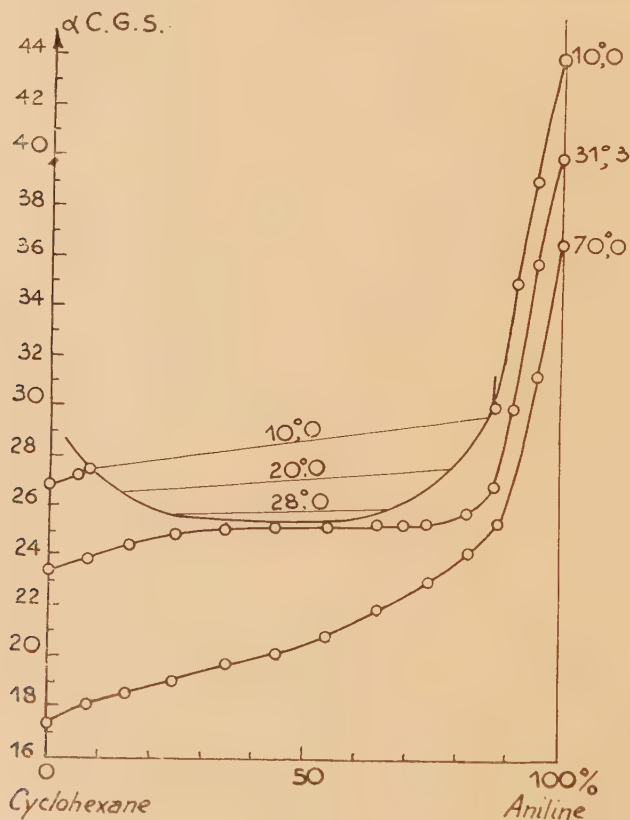


Fig. 15

aux mesures de la densité du liquide et de la hauteur à laquelle il s'élève dans un tube capillaire, à une température déterminée.

Sur la figure 15 nous avons représenté les isothermes de tensions

superficielles (tableau X) aux températures de 70°0, 31°3 et 10°0. Les trois courbes sont très régulières. L'isotherme de 31°3 présente une partie très voisine de l'horizontale, ce qui s'interprète aisément. Nous verrons, en effet, plus loin que la différence des tensions entre les deux couches conjuguées est très faible, mais non pas nulle. Il en résulte qu'un palier presque horizontal réunit les tensions de deux phases en équilibre. On voit que l'allure des isothermes de tensions superficielles à 10°, 31°3 et 70° se modifie d'une façon continue et progressive lorsque l'on passe de la zone hétérogène à la zone homogène, la partie de ces courbes sensiblement horizontale au-dessous de 31°, s'atténuant peu à peu au-dessus, jusqu'à disparaître complètement au delà de 70°.

Les tensions superficielles des mélanges d'aniline et de cyclohexane n'avaient pas été mesurées jusqu'à présent. De nombreux savants ont étudié les mélanges binaires les plus divers. SCHUKAREW <sup>(11)</sup> a travaillé sur les mélanges de phénol et d'eau, d'acétylacétone et d'eau. Il trouve des courbes presque horizontales, parallèles à l'axe des concentrations, pour les isothermes voisines du point critique, ce qui est en accord avec nos résultats.

**Tensions interfaciales.** — ANTONOV <sup>(26)</sup> a poursuivi des recherches sur les mélanges aniline-amylène, acide isobutyrique-eau, et il en conclut :

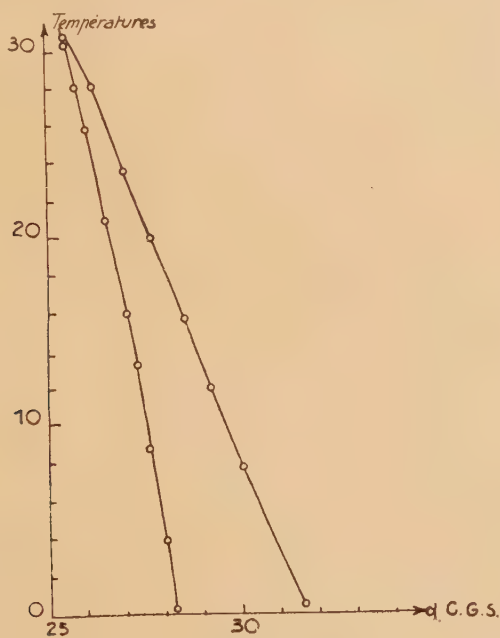


Fig. 16

- 1) que dans la zone critique, les courbes présentent une partie horizontale.
- 2) que les deux phases conjuguées ont même tension superficielle au voisinage du point critique.

Nous avons mesuré\* nous-mêmes les tensions superficielles le long de la courbe de trouble du système aniline-cyclohexane, ce qui nous a permis de mettre en évidence que la différence, très faible, entre les tensions des couches diminue lorsque la température s'élève pour s'annuler au point critique. Les résultats (tableau XI) sont représentés graphiquement sur la figure 16.

Divers savants ont obtenu des résultats semblables pour d'autres systèmes binaires. POUND (27) a effectué des déterminations de tensions interfaciales de liquides purs en contact avec l'eau. Il en a déduit que la tension interfaciale de deux liquides est d'autant plus petite que leur solubilité mutuelle est plus grande.

Dans un de ses mémoires, ANTONOW (26) a donné la loi suivante :

*Si A et B sont deux liquides partiellement miscibles, la tension superficielle à la surface de contact des deux couches liquides en équilibre, est égale à la tension superficielle de A saturé de B, moins la tension superficielle de B saturé de A.*

L'auteur applique cette loi à 3 systèmes : eau-acide isobutyrique, eau-éther, eau-benzène. REYNOLDS (*loc. cit.*), lui aussi a retrouvé cette loi et donné de nombreux exemples. MORGAN et EVANS (28) ont étudié en fonction de la température les variations des tensions superficielles des deux couches conjuguées du système eau-phénol. Les courbes représentatives, tracées entre 15° et 55°, très voisines de deux droites, se croisent aux environs de 40-45° pour s'écarter au delà. Les auteurs supposent que les courbes se rejoignent au point critique, puisqu'à cette température les tensions doivent être les mêmes. D'après eux, à basse température, c'est la couche riche en phénol qui aurait la plus forte tension. Cette affirmation s'oppose aux conclusions du travail de WHATMOUGH (29) qui a prouvé que la phase riche en eau possède la tension la plus forte. Ce savant a trouvé que la différence des tensions décroissait régulièrement jusqu'au point critique où elle doit s'annuler.

GOARD et RIDEAL (30) essaient de trancher la question entre les deux auteurs précédents. Pour cela, ils emploient une méthode qualitative des plus simples. On insère dans le mélange hétérogène un tube capillaire de longueur telle que son extrémité supérieure soit au-dessous du niveau de la couche la plus légère. Observons le niveau à l'intérieur du petit tube capillaire. Il y a soit une dépression, soit une élévation du niveau de séparation par rapport au niveau extérieur. Dans le cas du phénol et de l'eau, GOARD et RIDEAL ont trouvé que le niveau se trouve abaissé au-dessous du contact extérieur des 2 couches conjuguées. La dépression observée est grande malgré la très faible tension interfaciale, car celle-ci est fonction de la différence des densités des 2 couches, différence qui est relativement grande pour le système étudié (\*). Plusieurs essais,

(\*) On sait en effet que la tension interfaciale  $T$  au contact de deux liquides de densités  $D$  et  $D'$ , peut être calculée d'après la formule

$$T = Kh(D - D') \text{ dynes/cm}$$

$h$  étant la différence de niveau des deux ménisques et  $K$  la constante de l'appareil. Voir REYNOLDS (25).

répétés entre 20° et 60°, leur ont montré que le « point d'inversion » de MORGAN n'existe pas, mais que la différence des tensions diminue régulièrement jusqu'au point critique. GOARD et RIDEAL ont appuyé cette constatation qualitative par des mesures quantitatives (méthode des gouttes). Ils en concluent que la couche phénolique (riche en le constituant ayant la tension superficielle la plus faible) possède la tension la plus forte, conclusion inattendue, en contradiction avec celle de WHATMOUGH, et leurs propres observations qualitatives.

Nous avons répété les expériences qualitatives de GOARD et RIDEAL sur de nombreux couples de liquides, partiellement miscibles. Nous donnons ici les systèmes que nous avons étudiés, et les tensions superficielles de chacun des constituants purs. Dans chaque cas, le liquide nommé en premier lieu, est le constituant principal de la couche supérieure :

1<sup>er</sup> CAS : la couche inférieure à la tension la plus forte (fig. 17)

|                                   |                                 |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Ether                             | Eau                             |
| $\alpha_{20^{\circ}} = 16,49 (*)$ | $\alpha'_{20^{\circ}} = 71,15$  |
| Cyclohexane                       | Aniline                         |
| $\alpha_{24^{\circ}6} = 25,7$     | $\alpha'_{19^{\circ}5} = 40,84$ |
| Hexane                            | Nitrobenzène                    |
| $\alpha_{8^{\circ}2} = 18,54$     | $\alpha'_{13^{\circ}6} = 42,75$ |
| Hexane                            | Alcool méthylique               |
| $\alpha_{8^{\circ}2} = 18,54$     | $\alpha'_{20^{\circ}} = 23,02$  |
| Cyclohexane                       | Alcool méthylique               |
| $\alpha_{24^{\circ}6} = 25,7$     | $\alpha'_{20^{\circ}} = 23,02$  |



Fig. 17.



Fig. 18.

2<sup>e</sup> CAS : la couche supérieure à la tension la plus forte (fig. 18).

|                               |                                  |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Eau                           | Nitrobenzène                     |
| $\alpha_{20^{\circ}} = 71,15$ | $\alpha'_{13^{\circ}6} = 42,75$  |
| Eau                           | Dibromure d'éthylène             |
| $\alpha_{20^{\circ}} = 71,15$ | $\alpha'_{12^{\circ}2} = 38,91.$ |

(\*)  $\alpha$  est la tension superficielle en dy/cm du 1<sup>er</sup> constituant cité,  $\alpha'$  celle du 2<sup>e</sup>. Les valeurs sont tirées des tables de LANDOLT

On voit que l'on peut prévoir, même sans utiliser de tube capillaire, quelle est la couche ayant la tension superficielle la plus forte, par simple observation du ménisque de séparation des deux phases. Dans le premier cas, la convexité du ménisque est dirigée vers le bas : c'est la couche inférieure qui a la plus forte tension. Dans le deuxième cas, la convexité est dirigée vers le haut : c'est la couche supérieure qui a la tension la plus forte.

D'après GOARD et RIDEAL (*loc. cit.*), le système phénol-eau se rangerait dans le 2<sup>e</sup> cas. Mais ces auteurs concluent en faveur de MORGAN et EVANS, c'est-à-dire qu'ils affirment que c'est la couche phénolique (inférieure ;  $x$  phénol = 36,53 à 54,08) qui a la tension la plus forte, quoique très riche en constituant à faible tension. Nous avons repris ces expériences. Elles se présentent de la même façon que GOARD et RIDEAL les ont décrites, c'est-à-dire que le niveau dans le capillaire descend au-dessous du ménisque extérieur, dont la convexité est tournée vers le haut. Contrairement aux auteurs précités et comparativement aux autres systèmes, nous nous rangeons à l'opinion de WHATMOUGH : c'est la couche aqueuse, supérieure, qui a la tension la plus forte.

La contradiction dans les raisonnements de GOARD et RIDEAL, peut être imputée au manque de précision de la méthode de mesure quantitative employée par ces auteurs. Dans son mémoire, REYNOLDS (*loc. cit.*), décrit avec beaucoup de détails la technique utilisée par lui, qui n'est autre que la méthode qualitative de GOARD et RIDEAL, mise au point. L'auteur poursuit des essais parallèles avec cette méthode et la méthode des gouttes et il met en évidence l'erreur que l'on commet par la détermination du poids des gouttes.

---

## CHAPITRE VI

### TENSIONS DE VAPEUR COURBES D'ÉBULLITION ET DE ROSÉE

**Isothermes de tensions.** — Les tensions de vapeur du système aniline-cyclohexane ont été mesurées par la méthode statique suivante : connaissant la tension de vapeur d'un liquide témoin, on mesure la différence de cette tension avec celle du liquide en expérience. Pour cela, nous disposons de l'appareil très simple dont la figure 19 donne le schéma : 2 tubes parallèles, de longueur voisine de 15 centimètres, de 2 cm. 5 de diamètre, communiquent à leur partie inférieure, par l'intermédiaire d'un tube en T et d'un tube de caoutchouc avec un réservoir à mercure dont le déplacement en hauteur permet de faire varier la pression à l'intérieur de l'appareil. A la partie supérieure des deux tubes est soudé un tube capillaire en forme d'S (qui ne se videra pas lorsqu'on provoquera le vide) qui aboutit à un robinet surmonté d'un petit entonnoir. En A, on peut souder un simple tube vertical, fermé par un robinet, qui servira à capter les bulles d'air qui se dégageraient dans l'appareil pendant les mesures, si l'on n'a

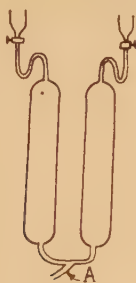


Fig. 19.

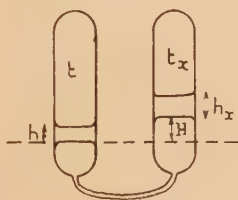


Fig. 20.

pas pris le soin d'en libérer préalablement le tube en caoutchouc. Tout l'appareil est plongé dans un bain thermostatique dont la fixité de température est assurée par un relais électrique.

Pour procéder à une mesure, on remplit l'appareil de mercure propre et sec à l'aide du réservoir. Après avoir établi le vide à 2 ou 3 reprises, par simple abaissement du réservoir, pour s'assurer que tout l'air est chassé, on introduit dans l'un des tubes le liquide témoin qui y restera pendant toute la durée des mesures. Dans le 2<sup>e</sup> tube, on introduit le mélange dont on cherche la tension.

On rétablit le vide à plusieurs reprises dans le but de dégazer. Lorsqu'on est sûr que les liquides ne contiennent plus d'air, on établit définitivement le vide et l'on mesure la différence des niveaux au moyen du viseur. On effectue sans toucher aux liquides une mesure identique à plusieurs températures. Pour rem-

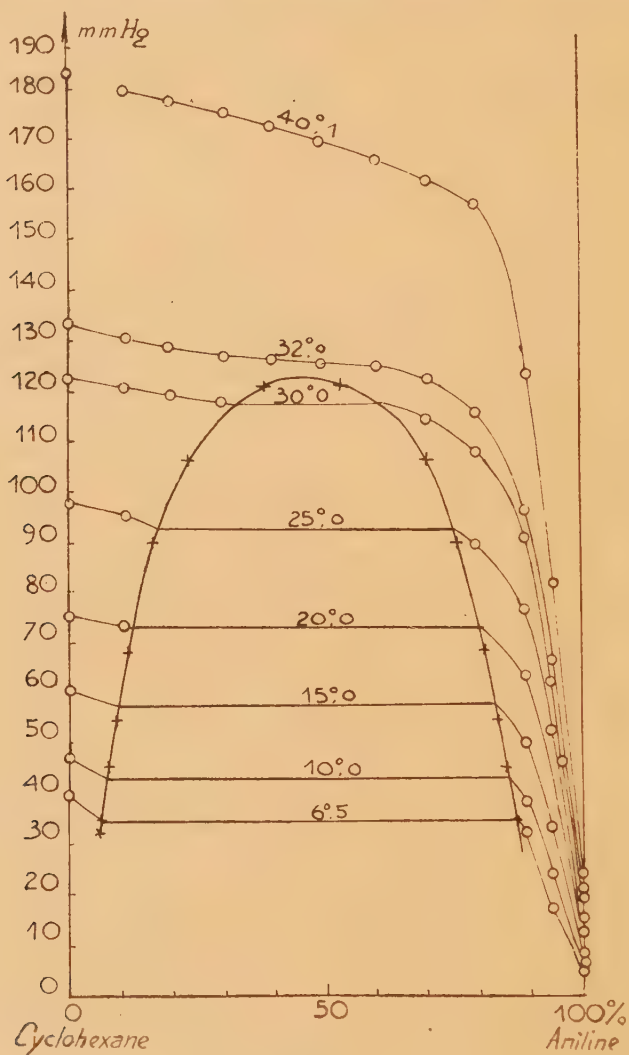


Fig. 21

placer le mélange étudié, on rince avec une petite portion du liquide qui doit être introduit, on la rejette et l'on recommence la même suite d'opérations.

Un calcul très simple donne la tension de vapeur cherchée. Rapportons-nous au croquis de la figure 20. Soit  $t$  la tension du liquide étalon,  $h$  la hauteur de ce liquide au-dessus du mercure et  $d$  sa densité. Soit  $t_x$ ,  $h_x$  et  $d_x$  les données

correspondantes du liquide de tension cherchée, et  $H$  la différence de niveau du mercure dans les deux tubes. Sur une même horizontale, les pressions exercées doivent être identiques. D'où la relation :

$$t + \frac{h \cdot d}{13,6} = t_x + H + \frac{d_x h_x}{13,6}$$

d'où :

$$t_x = t + \frac{hd}{13,6} - \left( H + \frac{h_x d_x}{13,6} \right)$$

On voit que la disposition de l'appareil ne se prête pas à la comparaison de liquides dont la différence des tensions de vapeur est supérieure à 15 centimètres. Mais il suffit alors de changer le liquide de comparaison. C'est ce qui s'est produit au cours de nos mesures. Au commencement de celles-ci, nous comparions les tensions des liquides à celles du cyclohexane pur. Dans la suite, nous avons changé et nous avons choisi un mélange dont la tension venait d'être déterminée par rapport au cyclohexane.

Cette méthode de détermination des tensions de vapeur, tout en étant très précise, a l'avantage d'être des plus rapides.

Nos mesures sont consignées dans le tableau XII et représentées graphiquement sur la figure 21. Nous avons étudié les isothermes à 40°1, 32°0, 30°0, 25°0, 20°0, 15°0, 10°0, 6°5. Ces isothermes s'échelonnent d'une façon parfaitement régulière. On remarquera que jusqu'à une très forte teneur en aniline (environ 70 %) les mélanges ont une tension de vapeur très peu différente de celle du cyclohexane. Puis, au delà de cette concentration, on observe une brusque décroissance de la tension. L'isotherme de 32°0 est presque horizontale ce qui n'a rien d'anormal si on tient compte de ce que les deux couches conjuguées (au-dessous de la température critique) ont même tension de vapeur. Si en effet, les tensions de vapeur n'étaient pas les mêmes pour les 2 phases en équilibre, il y aurait une distillation continue de l'une vers l'autre, ce qui est impossible, étant en contradiction avec le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel.

**Tensions le long de la courbe de trouble.** — Nous avons effectué des mesures de tensions de vapeur le long de la courbe de trouble par la même méthode que précédemment (Tableau XIIIa et figure 22). D'après ce qui précède, on voit que, comme on devait s'y attendre, les deux branches de courbes se superposent. La tension de vapeur au point critique est de 122,2 mm. Hg (valeur d'extrapolation).

Les tensions de vapeur des 2 couches conjuguées du système aniline-cyclohexane, ont été déterminées antérieurement par TIMMERMANS<sup>(32)</sup> qui a donné les chiffres suivants :

| T°    | 23,22 | 25,50 | 25,61 | 27,30 | 27,80 | 29,0  | 30,5 | 31,1 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| P mm. | 90,65 | 100,4 | 101,1 | 108,0 | 110,5 | 117,0 | 124  | 127  |

La concordance, quoique imparfaite, est pourtant satisfaisante, si l'on considère que la température critique (31,1 ici) est légèrement supérieure à celle que ce savant lui-même a donné ultérieurement <sup>(1)</sup>. Cela prouverait que les liquides employés n'étaient pas absolument exempts d'impuretés.

De nombreux savants ont étudié les tensions de vapeur de systèmes binaires variés. Van DER LEE <sup>(33)</sup> a déterminé les tensions de vapeur au-dessus du point critique du système eau-phénol. Il met en évidence des isothermes ayant un maximum très aplati dans la région critique. ALEXEJEV <sup>(34)</sup> est arrivé de son côté, aux conclusions suivantes :

1° à la température critique, la courbe des tensions de vapeur présente un

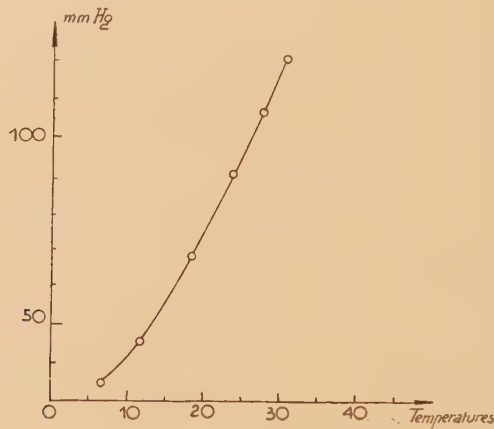


Fig. 22

maximum très aplati. Au-dessous de la température critique, les courbes de tension de vapeur en fonction de la composition des deux phases, se confondent avec l'horizontale.

2° la tension de vapeur totale, est en général supérieure à la tension du composant le plus volatil.

D'autre part, SCHREINEMAKERS <sup>(35)</sup> a étudié le système eau-phénol et trouvé des résultats en concordance avec les auteurs précédents. SCHUKAREV <sup>(11)</sup> étudie les systèmes : phénol-eau (69°), acétylacétone-eau (89°), alcool méthylque-hexane (43°8) et nicotine-eau (59°6). FERGUSON et FUNNEL <sup>(36)</sup> donnent l'isotherme de tension à 75° du système phénol-eau. Tous ces savants trouvent une partie sensiblement horizontale au-dessus du point critique, ce qu'il est très facile d'interpréter grâce au principe de continuité.

Nous n'avons pas à revenir sur l'analogie des courbes de tension de vapeur des systèmes binaires partiellement miscibles, avec les courbes d'ANDREWS relatives à un corps pur. Cette particularité a été remarquée à de nombreuses reprises : en effet, comme pour les courbes d'ANDREWS, l'horizontalité s'atténue lorsqu'on s'éloigne de la zone critique.

**Courbes des points d'ébullition.** — Parallèlement à la détermination des tensions de vapeur des mélanges d'aniline et de cyclohexane, nous avons déterminé leurs points d'ébullition, sous pression fixe. L'appareil employé était simplement constitué par un petit ballon de 100 cm<sup>3</sup> en verre pyrex, surmonté d'un réfrigérant à reflux, lequel était relié à une enceinte maintenue à une pression déterminée, appréciée sur un manomètre à mercure. Cette enceinte, d'une capacité de 10 litres jouait le rôle de « volant » ou stabilisateur des pressions. Un thermomètre divisé en demi-degrés plongeait dans le liquide

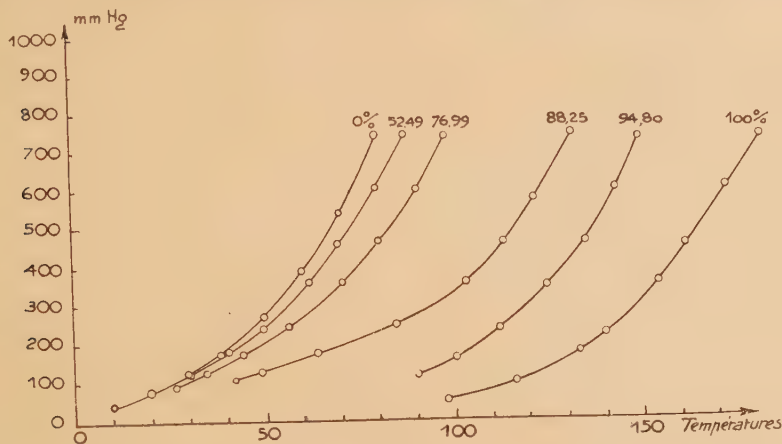


Fig. 23

soumis à la mesure. De petites cloches en verre, une toile métallique intérieure et de légers chocs sur les parois du ballon atténuaient les retards à l'ébullition.

La marche d'une opération était la suivante : au moyen de la pompe à huile, on faisait un vide aussi parfait que possible, puis à l'aide d'un robinet branché sur l'appareil on réglait une rentrée d'air qui fixait la pression à une valeur voulue  $P$ . On chauffait avec précaution le mélange, et on notait la température d'ébullition, température qui dans un intervalle de 15 minutes oscillait en général d'un quart de degré.

Avec ce dispositif, il était impossible de mesurer des points d'ébullition inférieurs à 30°, parce que le réfrigérant employé n'était plus suffisant pour condenser intégralement les vapeurs de cyclohexane qui s'échappaient dans la trompe : on assistait alors à une élévation graduelle du point d'ébullition, qui correspondait à une variation notable de concentration.

Les courbes que nous avons obtenues sont représentées sur la figure 23 (tableau XIII). Elles sont très régulières et s'échelonnent entre la courbe du cyclohexane<sup>(37)</sup> et celle de l'aniline. Pour nous permettre de comparer ces courbes à celles de la figure 22, nous avons tracé la figure 24 qui est un réseau d'isobares de 125, 200, 400, 600 et 740 millimètres. Comme il était à

prévoir, ces courbes présentent le même aplatissement que les courbes de tension de vapeur (isothermes). Comme pour ces dernières, le point d'ébullition des mélanges dont la concentration en aniline est inférieure à 70 %, diffère peu de celui du cyclohexane, à la même pression.

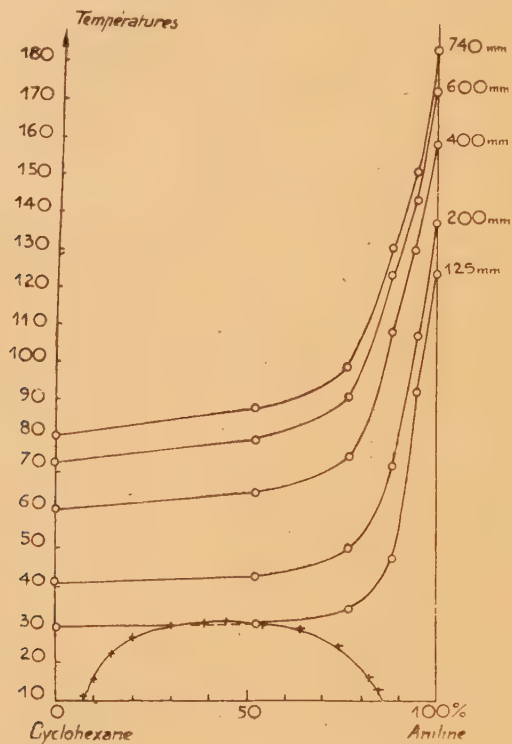


Fig. 24.

**Courbes d'ébullition et de rosée.** — Pour terminer l'étude des mélanges d'aniline et de cyclohexane, au point de vue de leurs tensions de vapeur et points d'ébullition, nous avons effectué le tracé d'une courbe de rosée à la pression atmosphérique.

Pour cela, nous avons opéré de la façon suivante : dans un ballon à distiller de 2 litres de capacité, on introduit un mélange de 20 % d'aniline environ (au minimum 1 litre et demi). On distille lentement en prélevant de temps en temps une fraction du distillat et du liquide résiduel du ballon, en ayant soin de noter la température. Le volume du mélange distillé étant très grand par rapport à la fraction prélevée (2 cm<sup>3</sup>), on peut admettre que la concentration du résidu ne se modifie pas d'une façon appréciable pendant le prélèvement au cours duquel la température d'ébullition variait, en moyenne, d'un degré. A la fin de la distillation, on rajoutait dans le ballon un mélange riche en aniline, pour conserver un volume très grand. Cette méthode employée avec d'autres systèmes

binaires, déjà étudiés par la méthode ordinaire, a donné des résultats parfaitement concordants.

Sur les fractions ainsi prélevées, on détermine l'indice de réfraction à une température supérieure à la température critique, ce qui permettra d'en déduire la concentration en aniline, en se rapportant à la figure 7.

Nous avons fait deux séries d'expériences sur la courbe de rosée (tableau XV).

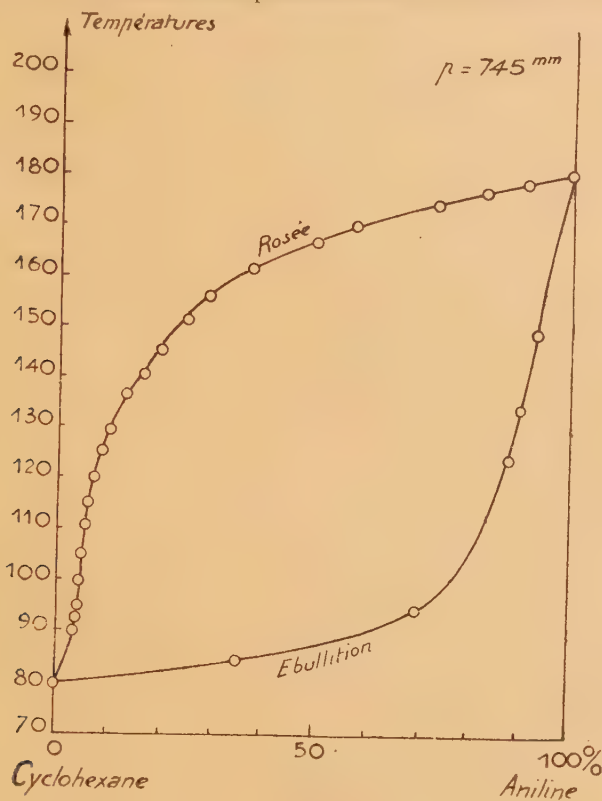


Fig. 25.

La première série est représentée sur la figure 25. Les points de la deuxième série s'y superposent d'une façon presque parfaite. La courbe de rosée est très écartée de la courbe d'ébullition, l'une et l'autre étant fort régulières.

Antérieurement à nos essais, TIMMERMANS<sup>(32)</sup> avait tracé une courbe d'ébullition du système aniline-cyclohexane : la concordance de ses chiffres avec les nôtres est très satisfaisante, eu égard à la remarque que nous avons formulée précédemment.

## CHAPITRE VII

### CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

---

Pour faire des mesures de conductibilité électrique, nous avons été obligés d'abandonner momentanément le système aniline-cyclohexane, étant donné que les mélanges de ces deux substances ont une résistance pratiquement infinie.

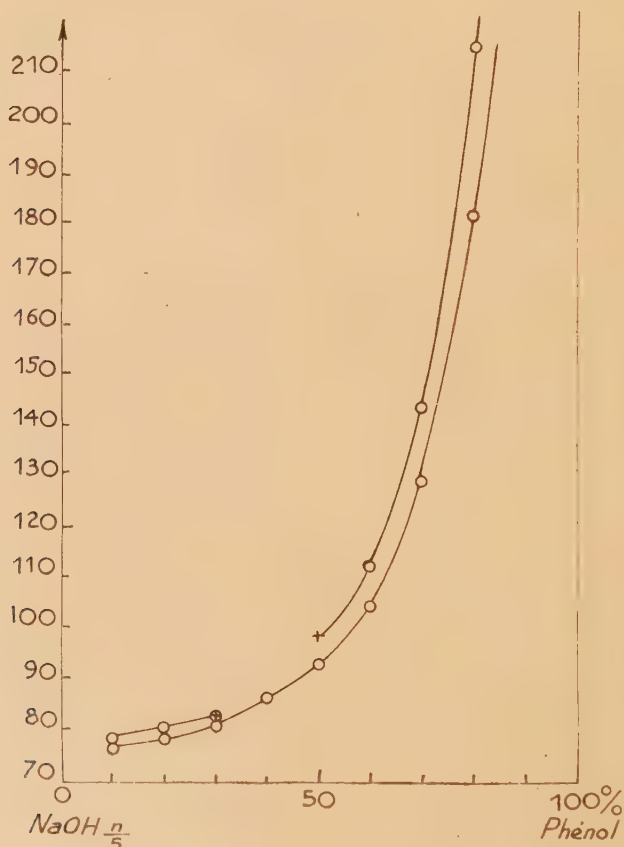


Fig. 26

Pour déterminer les résistances de mélanges binaires, nous avons opéré sur les mélanges de phénol et de soude quinti-normale. Nous avons vu précédem-

ment que la soude abaissait la température critique du système phénol-eau. Le système phénol-NaOH n/5 donne une courbe de trouble très sensiblement décalée vers les basses températures, par rapport à la courbe du système phénol-eau. Déterminé sans grande précaution, le point critique du système phénol-NaOH n/5 se situe dans le voisinage de 32°0.

Nous avons utilisé pour les déterminations de résistance un pont de WHEATSTONE ordinaire, à courant alternatif qui permettait d'effectuer les mesures au moyen d'un écouteur téléphonique.

Nous avons entrepris deux séries de mesures ; l'une à 33°2, c'est-à-dire au-dessus du point critique, et l'autre à 25°0, c'est-à-dire au-dessous de ce point. L'isotherme de résistivité à 33°2 est parfaitement régulière (figure 26 et tableau XVI) même dans le voisinage de la zone critique. Elle ne présente pas l'aplatissement des courbes de tensions superficielles ou de tensions de vapeur. Il n'y a, en effet, aucune raison pour que les conductibilités ou les résistances soient voisines et encore bien moins identiques, chez les deux couches conjuguées. Cette propriété est mise en évidence par l'isotherme de 25°0 qui présente tout simplement une interruption au moment de la séparation en deux couches. Comme pour les réseaux d'isothermes de densités, d'indices de réfraction et de viscosité, la zone hétérogène se découpe dans le réseau sans influencer l'allure des courbes.

Nous n'avons trouvé aucune référence antérieure sur la mesure des conductibilités du système phénol-NaOH n/5. Des mesures similaires ont été effectuées par FRIEDLANDER <sup>(13)</sup> qui a déterminé les conductibilités électriques du système eau-acide isobutyrique. L'auteur, qui cherchait à voir si l'opalescence critique avait une influence sur les autres propriétés physiques, n'a rien trouvé d'anormal dans l'allure de ses courbes, qui sont entièrement comparables à celles que nous avons tracées d'après nos propres résultats.

---

## CHAPITRE VIII

### CHALEURS SPÉCIFIQUES ET CHALEURS DE MÉLANGES

Les chaleurs spécifiques et les chaleurs de mélange ont été mesurées dans une même série d'expériences. Le principe de la méthode est le suivant : une masse connue de cyclohexane est introduite dans le calorimètre maintenu à  $33^{\circ}$ . On fait passer une quantité déterminée d'électricité pendant un temps  $t$ , au moyen d'une résistance plongeant dans le liquide. On note l'élévation de température qui servira à calculer la chaleur spécifique. Puis, à  $35^{\circ}$ , on ajoute une quantité connue d'aniline ayant la même température et on mesure l'abaissement de température causé par cette addition. Cette donnée servira à calculer la chaleur de mélange. On recommence alternativement ces deux manipulations. Pour les chaleurs spécifiques, nous n'avons effectué que quelques déterminations, l'expérience nous ayant montré que cette grandeur physique ne variait que peu en fonction des concentrations.

On continue les additions d'aniline jusqu'à ce qu'on ait réalisé une concentration nettement supérieure à la concentration critique. Puis on recommence une série opposée en partant de l'aniline et en lui ajoutant peu à peu du cyclohexane.

L'appareil (fig. 27) était constitué par un vase DEWAR de  $250\text{ cm}^3$ , placé

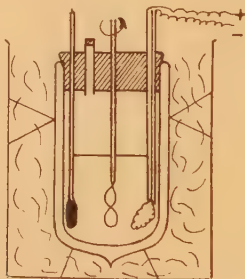


Fig. 27

dans un récipient en porcelaine de 2 litres, dont il était isolé par de la fibre d'amiante. De petits supports en liège collés sur les côtés et dans le fond du vase extérieur, le maintenaient immobile. Pour empêcher l'évaporation, le DEWAR était bouché par un bouchon de liège qui supportait :

1° Un thermomètre BECKMANN permettant de lire le centième de degré.

2° Un agitateur hélicoïdal, mû par un moteur électrique.

3° 2 petits tubes, remplis de mercure, à la base desquels était soudée la résistance de chauffage (fil de Nichrome). Le mercure servait à établir le contact entre la résistance chauffante et les fils d'amenée du courant fourni par un accumulateur de 4 volts.

4° Un tube de 1 centimètre de diamètre, fermé par un bouchon de liège qui permettait l'introduction des liquides. Tout le système était plongé dans un bain d'eau chauffé et réglé électriquement à 33°0. La quantité de liquide ajoutée était connue par pesées d'un petit ballon placé, en attendant d'être vidé, dans un thermostat réglé à la température de 35°.

Pour étalonner l'appareil, on a fait des mesures avec l'eau et le cyclohexane. Connaissant la chaleur spécifique de chacun des liquides, on peut calculer :

1° la capacité calorifique du DEWAR ;

2° la quantité de courant débitée pendant un temps, toujours le même, fixé à l'avance. La formule qui a servi à calculer tous les résultats est la suivante :

$$Q = mc\Delta t + \Sigma(m'c')\Delta t$$

dans laquelle  $Q$  est la chaleur fournie,  $m$  la masse de liquide,  $c$  sa chaleur spécifique,  $\Delta t$  la variation de température, et  $\Sigma(m'c')$  la valeur en eau du calorimètre

Il est évident que la capacité calorifique du vase varie avec le volume du liquide. En conséquence, nous avons effectué quelques mesures de cette capacité calorifique pour différents volumes de liquide.

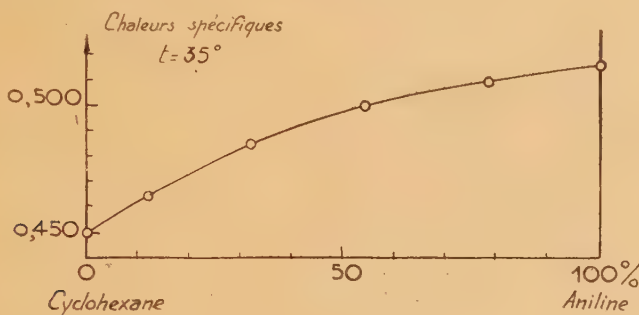


Fig. 28

Les résultats que nous avons obtenus pour les chaleurs spécifiques (tableau XVII) sont représentés sur la figure 28 qui est l'isotherme à 35°. La courbe est très régulière et met en évidence une faible variation en fonction des concentrations.

FERGUSON<sup>(38)</sup> a déterminé les chaleurs spécifiques des mélanges eau-phénol à 70°, c'est-à-dire au-dessus du point critique de ce système. La courbe correspondante est, comme la nôtre, très régulière, tout en faisant ressortir une variation sensiblement plus importante, en fonction de la concentration. Comme la nôtre, elle se montre indifférente à la proximité de la région critique.

Dans le tableau XVIIa, nous avons fait figurer les quantités de chaleur absorbées (en calories-grammes) lorsqu'on ajoute une quantité  $x$  d'aniline à 1 molécule de cyclohexane, et réciproquement. Les figures 29 et 30 représentent

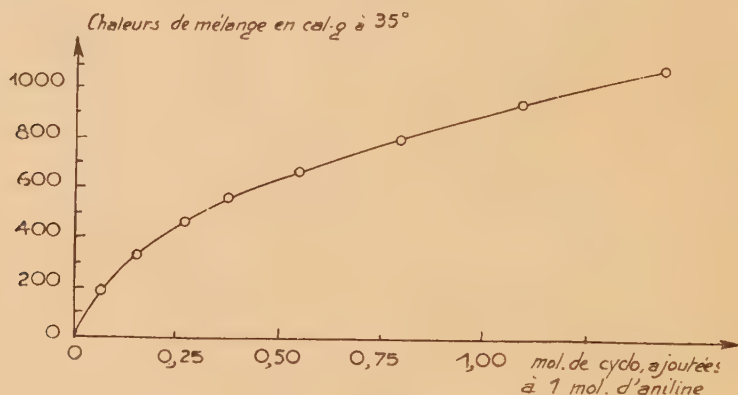


Fig. 29.

ces données. Dans le tableau XVII b figurent les quantités de chaleur absorbées par le mélange de quantités variables des deux constituants, de telle sorte que la solution finale soit ramenée à 1 molécule-gramme de mélange. La figure 31 donne la courbe correspondante qui ne présente aucune anomalie dans le voisinage du point critique.

Nous n'avons pas observé le léger aplatissement qui semble apparaître sur

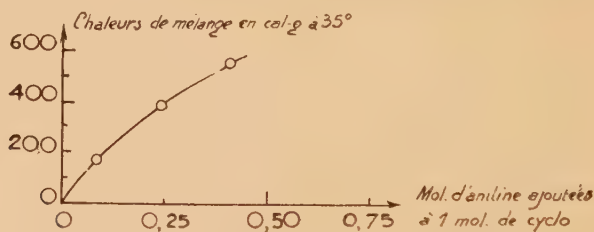


Fig. 30.

les courbes données par FERGUSON <sup>(38)</sup> pour les mélanges de phénol et d'eau à 71°, et par MONDAIN MONVAL <sup>(39)</sup> pour les mélanges de cyclohexane et d'alcool méthylique à 52°. Pour ces mélanges, la courbe présente, en effet, un certain aplatissement dans la région critique, aplatissement qui peut être envisagé comme la conséquence de la continuité de l'allure des courbes au-dessus et au-dessous du point critique. Les courbes de chaleur de mélange données par MONDAIN MONVAL nous montrent nettement que le passage par ce point n'apporte aucune perturbation dans la régularité des isothermes.

Un aplatissement très sensible d'une isotherme de chaleur de mélange du

système alcool éthylique-benzène a été signalé par PERRAKIS <sup>(40)</sup> comme indice d'un état proche de la non-miscibilité de ce système qui, d'ailleurs, ne peut être observée directement. Cette opinion, parfaitement acceptable en elle-même, ne nous paraît pourtant pas, dans le cas présent, être bien appuyée par l'expérience,

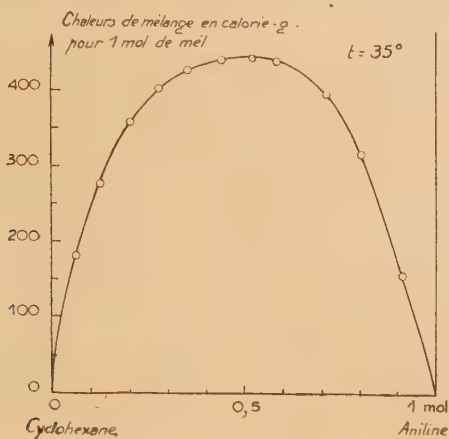


Fig. 30.

les chaleurs de mélange de PERRAKIS différant de 25 % de celles de VIALA <sup>(41)</sup> qui semblent devoir mériter plus de confiance.

De nombreux auteurs ont poursuivi des mesures thermiques sur divers mélanges binaires. Ceci s'explique par l'intérêt que présentent ces données pour la thermodynamique des solutions. La forme générale des courbes ainsi tracées est tout à fait analogue à la nôtre. Il est d'ailleurs à signaler qu'elles sont, dans la plupart des cas, relatives à des couples assez éloignés de leurs conditions critiques.

## CHAPITRE IX

### OPALESCENCE CRITIQUE

---

L'opalescence critique est un remarquable phénomène que présentent, en particulier, les couples liquides partiellement miscibles, à proximité de leur point critique de solubilité, phénomène facilement observable, sinon d'interprétation aisée. Un grand nombre de savants l'ont étudié avec soin, dans l'espoir de le définir, ou d'en trouver les propriétés caractéristiques. Il se présente de la façon suivante : Un mélange binaire homogène porté à une température légèrement supérieure à sa température critique (par exemple un mélange de phénol et d'eau vers 67° placé dans une éprouvette est examiné par transmission et par réflexion. Par transmission, il est parfaitement transparent. Par réflexion, il montre une teinte généralement bleutée ou verdâtre rappelant assez celle des solutions fluorescentes de sulfate de quinine. Pour le système aniline-cyclohexane, nous l'avons observé avec une netteté particulière. Dans les limites de concentrations de 30 à 65 % d'aniline, le point de trouble obtenu par refroidissement est précédé de l'apparition d'un louche, sorte de nuage blanchâtre, uniformément réparti ; en même temps, on constate une légère fluorescence verdâtre, plus visible encore lorsqu'on travaille en lumière de Wood.

Cette opalescence gêne quelque peu la détermination du point de trouble. D'autant plus que le phénomène débute bien avant la démixture, 6° à 8° au-dessus. Invisible à température suffisamment élevée, l'opalescence apparaît insensiblement et s'accroît lorsqu'on s'approche du point de trouble.

Cette propriété des mélanges liquides partiellement miscibles est un phénomène tout à fait général. Il a été observé sur de nombreux mélanges, tant binaires que ternaires. Il concerne aussi bien les points critiques « inférieurs ». C'est ainsi que Cox et CRETCHER <sup>(42)</sup> l'ont observé au-dessus et au-dessous des points critiques supérieurs et inférieurs des systèmes *n*-Butylglycoléther-eau et isobutylglycoléther-eau qui possèdent tous deux, comme le système classique nicotine-eau, une courbe de trouble fermée

Cette propriété est en tout point comparable à l'opalescence critique des corps purs, et de nombreuses théories se rattachant à ces derniers ont été étendues aux mélanges binaires et ternaires. Une propriété optique importante des liquides opalescents est que la lumière diffusée est polarisée. Il est très facile de se rendre compte de cette particularité au moyen d'un nicol. La position la plus favorable pour obtenir l'extinction (relative) par rotation

du nicol, est de se placer sur la perpendiculaire à la direction des rayons incidents. Le phénomène est plus net si l'on travaille en lumière monochromatique, et dans le cas particulier du système aniline-cyclohexane, si l'on irradie de rayons verts.

Un travail expérimental particulièrement intéressant a été effectué par d'ANDANT <sup>(43)</sup> sur l'opalescence critique des corps purs. L'auteur s'est surtout attaché à la détermination des propriétés optiques.

GUTHRIE <sup>(44)</sup> et ROTHMUND <sup>(3)</sup> sont parmi les premiers à avoir signalé l'opalescence critique des mélanges liquides. Les deux principales théories sont les suivantes :

1<sup>o</sup> celle de DONNAN qui suppose que les tensions superficielles de surfaces planes s'annulent au point critique, mais pour de très faibles rayons de courbures cette tension conserverait une valeur finie.

2<sup>o</sup> celle de SMOLUCHOWSKY qui se rattache à la formation d'agglomérats de molécules à contours flous, dont l'agitation est en relation directe avec l'agitation moléculaire, et donc comparable au mouvement brownien.

OSTWALD <sup>(45)</sup> a donné une théorie faisant intervenir la variation des tensions interfaciales, positives au-dessous de la température de trouble, et négatives au-dessus. FRIEDLANDER <sup>(19)</sup> a développé cette théorie en essayant d'identifier les solutions opalescentes avec des solutions colloïdales. Dans ce but, il a effectué des déterminations de propriétés physiques que nous avons déjà eu l'occasion de rapporter dans nos chapitres précédents. Tout d'abord, ce savant a montré que l'opalescence critique invariable avec le temps, dépend uniquement de la température, ce qui est un point de divergence essentielle avec les solutions colloïdales (par exemple, une solution colloïdale de colophane dans l'eau) Nous avons vu que FRIEDLANDER trouve un maximum de viscosité pour les mélanges voisins de la zone critique. Or, les solutions colloïdales ne présentent pas cette particularité. FRIEDLANDER abandonne en conséquence la théorie de gouttelettes colloïdales, pour se rattacher à la théorie de LEHMANN <sup>(46)</sup> qui est celle de gouttelettes non nettement délimitées, puisqu'il est difficile d'admettre qu'un système purement colloïdal soit stable en fonction du temps. Toutefois, il n'est pas prouvé que les gouttelettes, non nettement délimitées, soient plus stables que des systèmes colloïdaux ordinaires. Enfin, les essais de cataphorèse, effectués par FRIEDLANDER, sont négatifs et s'opposent donc à la théorie d'une solution colloïdale. KONOVALOW <sup>(47)</sup> identifie les propriétés des mélanges opalescents avec celles des solutions colloïdales, en ce qui concerne les tensions de vapeur.

La théorie qui fait appel à un système constitué par une suspension de gouttelettes, n'est pas en opposition avec les propriétés optiques de diffusion et de polarisation de la lumière, si l'on peut observer ces particules à l'ultramicroscope. LEPKOWSKY <sup>(48)</sup> a fait des observations à l'ultramicroscope, et décrit ses expériences de la façon suivante :

« ..... à une température déterminée, voisine de la température critique, le champ d'observation n'apparaît plus comme une surface immobile et homogène, mais comme une masse très mouvementée, dans laquelle on ne peut pas encore observer de particules séparées. Cette sorte de chatoiement (« Flimmern ») est

provoqué par des particules extraordinairement petites et nombreuses, qu'on ne peut pas encore distinguer à l'œil (à l'ultramicroscope). Lorsqu'on abaisse la température, le chatoiement s'accroît ; on distingue combien les « submicrons » qui ne sont pas délimités par des contours nets, se meuvent rapidement et comment ils s'entrechoquent. Il se produit une sorte de courant dont la direction change rapidement et constamment. (Ce mouvement est très différent de celui qu'on observe pour les solutions colloïdales d'or et d'argent). A la température critique apparaissent subitement des gouttelettes relativement grandes.

Lorsqu'on chauffe, l'auteur rapporte les phénomènes suivants : « La gouttelette perd peu à peu ses contours, phénomène qui est accompagné d'un mouvement très vif. A sa place (de la gouttelette) et tout autour, on n'observe plus que des courants chatoyants, et les mouvements des submicrons ..... ».

M<sup>lle</sup> CHOUCROUN <sup>(49)</sup> qui, elle aussi, a observé les mélanges opalescents, n'a pas pu identifier les particules séparées, qu'elle suppose infiniment petites. Elle attribue cette opalescence à des fluctuations de compositions dues à l'agitation moléculaire.

De nombreux savants ont traité de la théorie de l'opalescence des corps purs, entre autres EINSTEIN <sup>(50)</sup> et ROCARD <sup>(51)</sup> qui étend la théorie classique des fluctuations aux corps purs, et aux mélanges, au voisinage de leur point critique.

Comme on le voit, la question de l'opalescence critique est loin d'être tranchée. L'hypothèse la plus simple, et sans doute la plus conforme à la réalité est certainement celle qui identifie les mélanges opalescents à une émulsion de sphérules, infiniment petits, qu'on ne peut pas observer à l'ultramicroscope. Les propriétés physiques de ces émulsions ne se singularisent pas des propriétés d'une solution ordinaire, sauf au point de vue optique, où elles se rapprochent beaucoup des solutions colloïdales.

---

## CONCLUSIONS

---

Au cours de l'étude que nous avons poursuivie, nous avons étudié systématiquement un certain nombre de propriétés physiques de mélanges liquides binaires au-dessus et au-dessous de la température critique.

Nous avons fait choix, au cours des présentes recherches, par suite de l'accessibilité de son point critique, du système partiellement miscible aniline-cyclohexane. Nous avons tout d'abord tracé, en utilisant des produits donnant toute garantie de pureté, la courbe de solubilité réciproque ainsi que les courbes de congélation. Nous avons ensuite étudié systématiquement les variations d'un certain nombre de propriétés physiques de mélanges homogènes d'aniline et de cyclohexane au-dessus et au-dessous de la température critique : poids spécifiques, changement de volume par dilatométrie, indices de réfraction, viscosités, tensions superficielles, conductibilités électriques, tensions de vapeur, points d'ébullition, chaleurs spécifiques et chaleurs de mélange. Nous avons, dans chaque cas, effectué un nombre de déterminations suffisamment élevé pour pouvoir mettre nettement en évidence, par une représentation graphique appropriée, la loi de variation de ces grandeurs physiques, soit en fonction de la concentration, soit en fonction de la température. La zone critique a été particulièrement explorée, à ce double point de vue afin de pouvoir reconnaître ou non l'influence qu'on lui attribue parfois sur les propriétés physiques des mélanges liquides. Nous avons même, dans ce dessein, étendu notre étude, pour plusieurs propriétés physiques, à la mesure directe de ces propriétés le long de la courbe de trouble.

Deux faits se détachent de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus ; faits qui sont immédiatement sensibles au simple examen des représentations graphiques résumant ces résultats :

Le premier de ces faits consiste en un classement des propriétés physiques des mélanges binaires en deux catégories :

a) Celle où il n'y a aucun rapport obligatoire entre les propriétés physiques des deux couches en équilibre, en particulier où ces propriétés ne sont pas identiques. Ce sont la densité, l'indice de réfraction, la viscosité, la conductibilité, la chaleur spécifique et la chaleur de mélange

b) Celle où il y a identité des propriétés physiques des deux couches en équilibre, à la même température. Ce sont la tension de vapeur, les points d'ébullition et les points de congélation

Le second de ces faits qui n'est à envisager que comme une conséquence du premier, est l'indifférence des propriétés physiques du premier groupe vis-à-vis

de la région critique. Si l'on trace, en effet, les réseaux des courbes représentatives de leurs variations soit en fonction de la température, soit en fonction de la concentration, il est aisé de se rendre compte que la zone hétérogène s'y découpe simplement sans que le voisinage du point critique modifie en quoi que ce soit leur parfaite régularité. Ce résultat capital est particulièrement intéressant vis-à-vis de propriétés telles que la viscosité où certaines interprétations de faits directement observés semblaient aboutir à une conclusion contraire.

En ce qui concerne les propriétés physiques du second groupe (tensions de vapeur, points d'ébullition et de congélation), on voit immédiatement qu'elles se ramènent à une seule : à savoir la tension de vapeur des solutions. Cette tension étant évidemment la même pour les deux couches en équilibre, il résulte de cette identité, au point de vue graphique, une forme particulière des isothermes de tensions se traduisant par un palier horizontal lorsque le mélange est hétérogène; par un point d'inflexion à tangente horizontale, à la température critique; et par un point d'inflexion lorsque l'homogénéité est devenue complète, au-dessus du point critique; l'allure de ces isothermes se modifiant d'une façon tout à fait progressive et conforme au principe général de la continuité. Si l'on mesure, d'autre part, les points d'ébullition des mélanges homogènes et hétérogènes sous pressions variables, on aboutit évidemment aux mêmes conclusions pour le réseau des isobares d'ébullition qui présentent également les mêmes modifications progressives et continues de leurs formes générales. La courbe des points de congélation, de son côté, révèle un palier à température constante qui caractérise l'équilibre entre les deux couches liquides et le cyclohexane solide. Ces trois phases ayant, à cette température, la même tension de vapeur.

En ce qui concerne, par conséquent, les réseaux de courbes de tension de vapeur ou les isobares d'ébullition, la zone hétérogène ne se découpe plus simplement dans ces réseaux, comme c'était le cas des propriétés physiques du premier groupe. Le passage par le point critique des lignes de ce réseau apporte à leur allure une modification sensible, mais sans faire disparaître la régularité de leur transformation progressive et continue. C'est à cette modification progressive très apparente sur les graphiques et analogue à celle qui se remarque sur le réseau classique des isothermes de l'anhydride carbonique tracées par ANDREWS que nous bornerons « l'influence du point critique ».

La tension superficielle, tout en appartenant à la première catégorie de nos propriétés physiques, présente pour les deux couches en équilibre des valeurs numériques si voisines, même assez loin du point critique, que le réseau des isothermes de tensions superficielles se rapproche assez en apparence de celui des tensions de vapeur, à cette différence capitale près, cependant, que sauf au point critique, on n'observe jamais l'identité des tensions des deux couches. Il n'y a donc là qu'une similitude apparente et seulement une apparence graphique de l'influence de la zone critique sur la tension superficielle des mélanges homogènes.

Dans chaque cas, que les propriétés physiques étudiées soient identiques ou non pour les deux couches liquides en équilibre, nous n'avons jamais observé les distorsions des courbes représentatives signalées par certains auteurs au

voisinage du point critique, distorsions dont l'importance est telle qu'elles n'auraient pu nous échapper si leur existence avait été réelle.

En ce qui concerne l'opalescence critique pour laquelle nous n'apportons aucun fait nouveau, et qui tendrait à assimiler les solutions homogènes appartenant à la zone critique à des solutions colloïdales, nous ferons remarquer l'impuissance de l'observation ultra-microscopique à y révéler des particules visibles. Tout se passe, en somme, comme si, dans cette région, il y avait un commencement de démixtion, la partie séparée se présentant sous forme de « sphérules » trop petits pour pouvoir être observés à l'ultramicroscope.

Enfin, de l'étude d'ensemble, relativement complète, que nous avons effectuée d'un système binaire hétérogène, grâce au classement en deux groupes que nous avons pu établir, nous possédons actuellement un aperçu général des propriétés physiques des mélanges hétérogènes et homogènes, principalement dans la zone critique, zone particulièrement intéressante et pour laquelle, cependant, les données de la littérature étaient rares et souvent contradictoires. Nous avons également pu mettre en évidence par l'expérience directe la non-influence de cette zone sur les propriétés physiques non communes aux deux couches et relever par la même un certain nombre d'erreurs ou d'interprétations inexactes au sujet du rôle du point critique.

---



## BIBLIOGRAPHIE

---

1. TIMMERMANS et MARTIN. — *J. de Ch. Ph.*; t. **23**, p. 759, 1926.
2. TIMMERMANS. — *J. de Ch.-Ph.*, t. **25**, p. 411, 1928.
3. ROTHMUND. — *Zeitsch. phys. Chemie*, **26**, p. 473, 1898.
4. GAILLETET et MATHIAS. — *J. de Phys.*, **11**, 5, 560, 1886.
5. JONES et BETTS. — *Chem. Soc.*, t. **1**, p. 1177, 1928.
6. BUCHNER et KLEYN. — *Rec. des trav. chim. des P.-B.*, **43**, 153, 1924.
7. THIRY. — *Thèse*, Bruxelles, 1925.
8. DESSART. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, **35**, p. 9, 1926.
9. SIMON et CHAVANNES. — *C. R.*, 168, p. 1444, 1919.
9. BOUTARIC et NABOT. — *J. de Chim.-Phys.*, **20**, 484, 1923.
9. DOLIQUE. — *C. R.* t. **194**, p. 289, 1932.
9. JONES et AWSTEL. — *J. chem. Soc. Lond.*, p. 1316, 1930.
9. TIMMERMANS. — *Zeits. phys. Chem.*, **53**, p. 184, 1907.
9. DUBRISAY et TOQUET. — *Bull. Soc. chim.*, **25**, 354, 1919.
10. TSAKALOTOS. — *Bull. Soc. Chim.*, **5**, 397, 1909.
11. SCHUKAREW. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **71**, p. 90, 1910.
12. TIMOFÉEV et STACHORSKY. — *J. Chim. Ukraine*, **2**, 395, 1926.
13. NAOYASU-SADA. — *Bull. Soc. Chim. Japon*, **2**, 139, 1927.
14. BARBAUDY. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **39**, p. 371, 1926.
15. FONTEIN. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **73**, p. 212, 1910.
16. DESMARACOUX. — *Memorial des poudres*, t. **19**, p. 322, 1922.
17. REILLY et RALPH. — *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, t. **15**, p. 597, 1919.
18. TIMMERMANS. — *J. Chim.-Phys.*, t. **21**, 1924.
19. FRIEDLÄNDER. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **38**, p. 399, 1901.
20. BARBAUDY. — *Thèse*, Paris, 1925.
21. TAYLOR. — *Journ. of phys. Chem.*, t. **1**, p. 461, 1897.
22. ROTHMUND. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **63**, p. 78, 1908.
23. DRAPIER. — *Bull. de la Classe de Sc. de l'Ac. roy. Belg.*, t. **1**, p. 621, 1911.
24. ERRERA. — *Zeits. phys. Chem.*, **140**, p. 273, 1929.
25. REYNOLDS. — *Chem. Soc.*, t. **119**, p. 460, 1921.
26. ANTONOW. — *J. chim. phys.*, t. **5**, p. 372, 1907.
27. POUND. — *Chem. Soc.*, **123**, p. 578, 1923.
28. MORGAN et EVANS. — *Journ. am. chem. Soc.*, **39**, p. 2151, 1917.
29. WHATMOUGH. — *Zeits. phys. Chem.*, **39**, p. 129, 1902.
30. GOARD et RIDEAL. — *Chem. Soc.*, t. **127**, p. 780, 1925.
31. TIMMERMANS. — *J. Chim.-Phys.*, t. **27**, p. 411, 1930.
32. TIMMERMANS. — *Proc. r. ac. Amst.*, **13**, 865, 1911.
33. VAN DER LEE. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **33**, p. 628, 1900.
34. ALEXEJEW. — *Journ. russ. chem. Ges.*, **17**, 56, 1885.
35. SCHREINEMAKERS. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **35**, p. 461, 1900.
36. FERGUSON et FUNNEL. — *Proc. Trans. Roy. Soc. Canada*, **18** (sec. III), 123, 1924.
37. YOUNG. — *J. chem. Soc.*, **75**, p. 873, 1899.
38. FERGUSON. — *Journ. Chim.-Phys.*, **31**, 760, 1927.
39. MENDAIN MONVAL. — *C. R.*, t. **183**, p. 1104, 1926.

40. PERRAKIS. — *J. chim.-phys.*, t. **22**, p. 280, 1925.
  41. VIALA. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 5, 1914.
  42. COX et GRETCHER. — *Journ. am. chem. Soc.*, **48**, p. 452, 1926.
  43. ANDANT. — *Journ. phys.*, t. **5**, p. 193, 1924.
  44. GUTHRIE. — *Phil. mag.* (5) **18**, 30, 504, 497, 1887.
  45. OSTWALD. — *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*.
  46. LEHMANN. — *Molekularphysik*, I, 270.
  47. KONOVALOW. — *Drud. Ann.*, **10**, 36, 392, 1903.
  48. LEPKOWSKY. — *Zeits. Phys. Chem.*, t. **75**, p. 608, 1911.
  49. M<sup>lle</sup> CHOUCROUN. — *J. Chimie-phys.*, **20**, p. 376, 1922.
  50. EINSTEIN. — *A. Phys.*, t. **33**, 1910.
  51. ROCARD. — *Journ. Phys.*, t. **4**, 1933.
  52. DRUCKER et WEISSBACH. — *Zeits. phys. Chem.*, t. **117**, p. 209, 1925.
  53. SANFOURCHE et BOUTIN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 546, 1922.
  54. WASHBURN. — *Journ. am. chem. Soc.*, t. **53**, p. 3237, 1931.
  55. POUND et RUSSELL. — *Journ. Chem. Soc.*, t. **125**, p. 769 et 1560-1924.
  56. BRUN. — *Thèses* (Montpellier, Mari-Lavit, Edit.), 1931.
  57. GAY et PERRAKIS. — *J. Chim.-Phys.*, t. **22**, p. 169, 1925.
  58. Mondain MONVAL. — *Journ. Chim.-Phys.*, t. **30**, p. 195, 1933.
-

TABLEAU I

*Données relatives à la courbe de trouble*

| % Aniline | Température de dissolution | Point de trouble | % aniline | Température de dissolution | Point de trouble |
|-----------|----------------------------|------------------|-----------|----------------------------|------------------|
| 5,93      | 22,30                      | 29,10            | 54,58     | 30,55                      | 30,50            |
| 7,53      | 19,55                      | 16,45            | 59,59     | 30,20                      | 30,15            |
| 10,52     | 15,90                      | 15,50            | 64,62     | 29,55                      | 29,40            |
| 15,32     | 22,85                      | 22,80            | 69,43     | 28,00                      | 27,90            |
| 20,55     | 26,60                      | 26,50            | 74,56     | 24,80                      | 24,60            |
| 24,59     | 28,45                      | 28,30            | 79,88     | 19,80                      | 19,60            |
| 30,56     | 29,80                      | 29,80            | 82,38     | 16,75                      | 16,45            |
| 34,52     | 30,40                      | 30,35            | 84,53     | 12,80                      | 12,55            |
| 39,57     | 30,65                      | 30,70            | 87,16     | 7,40                       | 7,20             |
| 44,67     | 30,95                      | 30,95            | 88,46     | 4,80                       | 4,60             |
| 48,84     | 30,85                      | 30,80            |           |                            |                  |

TABLEAU Ia

*Cryoscopie*

| Aniline ds. le cyclohex. |                            | Cyclohexane dans l'aniline |                            |           |                            |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| % aniline                | Température de congélation | % aniline                  | Température de congélation | % aniline | Température de congélation |
| 0,54                     | 5,50                       | 99,71                      | — 6,75                     | 93,99     | — 9,80 Eutect.             |
| 0,78                     | 4,78                       | 99,44                      | — 7,00                     | 93,27     | — 8,50 — 9,80 Eutect.      |
| 1,55                     | 3,30                       | 99,26                      | — 7,15                     | 92,54     | — 7,00                     |
| 2,16                     | 2,40                       | 99,07                      | — 7,25                     | 92,23     | — 6,60                     |
| 2,58                     | 1,95                       | 98,45                      | — 7,65                     | 91,52     | — 3,80                     |
| 2,69                     | 1,80                       | 97,61                      | — 8,20                     | 91,30     | — 2,70                     |
| 3,27                     | 1,15                       | 97,43                      | — 8,25                     | 90,69     | — 0,15                     |
| 3,36                     | 1,05                       | 97,39                      | — 8,25                     | 90,02     | — 0,15                     |
| 3,90                     | 0,60                       | 97,01                      | — 8,45                     | 88,96     | — 0,15                     |
| 4,54                     | 0,25                       | 96,30                      | — 8,80                     | 74,07     | — 0,15                     |
| 4,86                     | 0,05                       | 95,08                      | — 9,35                     | —         | —                          |
| 5,52                     | — 0,15                     | 94,43                      | — 9,60                     | —         | —                          |

TABLEAU II

*Densités des mélanges aniline-cyclohexane à températures et concentrations variables*

| Concentra-<br>tions<br>en g % A | 0°29   | 5°20   | 11°70  | 11°90  | 20°50  | 25°30  | 27°20  | 30°20  | 31°10  | 32°10  | 40°10  |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cyclohexane                     | 0,7975 | 0,7927 | 0,7871 | 0,7862 | 0,7784 | 0,7736 | 0,7720 | 0,7692 | 0,7678 | 0,7670 | 0,7582 |
| 5,03                            | 0,8034 | 0,8012 |        | 0,7948 | 0,7864 | 0,7822 | 0,7803 |        |        |        |        |
| 0,62                            |        |        |        |        | 0,7968 | 0,7918 | 0,7899 |        | 0,7859 | 0,7851 | 0,7777 |
| 15,32                           |        |        |        |        |        | 0,8017 | 0,8008 |        |        |        |        |
| 20,55                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8055 | 0,8044 | 0,7974 |
| 30,36                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8266 | 0,8254 | 0,8182 |
| 39,57                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8473 | 0,8459 | 0,8399 |
| 44,67                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8593 | 0,8581 | 0,8508 |
| 48,84                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8700 | 0,8732 |        |
| 54,58                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8844 | 0,8821 | 0,8754 |
| 59,59                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,8980 | 0,8974 | 0,8885 |
| 69,43                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,9240 | 0,9206 | 0,9147 |
| 74,56                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,9380 | 0,9354 | 0,9283 |
| 79,88                           |        |        |        |        |        |        | 0,9419 | 0,9404 | 0,9537 | 0,9629 |        |
| 84,53                           |        |        |        |        | 0,9759 | 0,9726 | 0,9710 |        | 0,9664 | 0,9651 | 0,9583 |
| 91,07                           |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,9845 | 0,9838 |        |
| 95,13                           | 1,0240 | 1,0210 |        | 1,0152 | 1,0071 | 1,0032 | 1,0014 |        | 0,9993 | 0,9958 | 0,9894 |
| Aniline                         | 1,0380 | 1,0341 | 1,0291 | 1,0280 | 1,0214 | 1,0174 | 1,0160 | 1,0129 | 1,0130 | 1,0120 | 1,0050 |

TABLEAU III

*Densités des mélanges aniline-cyclohexane  
Le long de la courbe de trouble*

|                               | Température | Densités | Conc. en g %<br>aniline |
|-------------------------------|-------------|----------|-------------------------|
| Phase riche<br>en cyclohexane | 0°30        | 0,8034   | 5,04 %                  |
|                               | 7,70        | 0,8013   | 6,50                    |
|                               | 14,30       | 0,7997   | 9,50                    |
|                               | 17,00       | 0,8006   | 11,00                   |
|                               | 23,31       | 0,8059   | 15,75                   |
|                               | 25,60       | 0,8100   | 19,25                   |
|                               | 27,10       | 0,8140   | 21,50                   |
|                               | 28,40       | 0,8189   | 25,00                   |
|                               | 29,80       | 0,8291   | 30,50                   |
|                               | 30,70       | 0,8480   | 39,50                   |
| Phase<br>riche en aniline     | 0,30        | 1,0080   | 90,50                   |
|                               | 7,25        | 0,9927   | 87,20                   |
|                               | 10,32       | 0,9860   | 85,50                   |
|                               | 17,90       | 0,9672   | 81,00                   |
|                               | 21,00       | 0,9584   | 78,50                   |
|                               | 23,30       | 0,9501   | 76,00                   |
|                               | 28,00       | 0,9307   | 69,05                   |
|                               | 30,00       | 0,9090   | 61,25                   |
|                               | 30,65       | 0,8857   | 53,00                   |

TABLEAU IV. — *Indices de réfraction*

| % en aniline | 35 °2  | 31 °2  | 25 °2  |
|--------------|--------|--------|--------|
| 100          | 1,5780 | 1,5805 | 1,5836 |
| 95,13        | 1,5699 | 1,5722 | 1,5753 |
| 88,46        | 1,5557 | 1,5591 | 1,5617 |
| 82,38        | 1,5443 | 1,5470 | 1,5500 |
| 74,56        | 1,5283 | 1,5310 | 1,5330 |
| 64,62        | 1,5095 | 1,5120 |        |
| 54,58        | 1,4925 | 1,4955 |        |
| 44,67        | 1,4768 | 1,4792 |        |
| 34,52        | 1,4608 | 1,4631 |        |
| 24,59        | 1,4469 | 1,4491 |        |
| 15,32        | 1,4347 | 1,4371 | 1,4400 |
| 7,68         | 1,4258 | 1,4278 | 1,4310 |
| 0            | 1,4175 | 1,4195 | 1,4227 |

TABLEAU V. — *Indices de réfraction (Système hexane-nitrobenzène)*

| % nitrobenzène | $n_D$ à 25° | % nitrobenzène | $n_D$ à 25° |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| Hexane         | 1,3793      | 52,90          | 1,4481      |
| 13,61          | 1,3940      | 57,10          | 1,4556      |
| 26,02          | 1,4086      | 79,90          | 1,5004      |
| 40,19          | 1,4290      | nitrobenzène   | 1,5487      |

TABLEAU VI. — *Isothermes de viscosité du système cyclohexane-aniline*

| Concentration<br>% d'Aniline | 21 °2    | 25 °8    | 31 °75   | 42 °2    | 63 °5    |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,00                         | 0,009470 | 0,008847 | 0,007977 | 0,006800 | 0,005120 |
| 5,03                         |          | 0,008621 |          |          |          |
| 7,68                         | 0,009200 |          |          |          |          |
| 10,00                        |          |          |          | 0,007240 |          |
| 10,62                        |          | 0,008664 | 0,008093 |          | 0,005377 |
| 15,32                        |          | 0,008778 |          |          |          |
| 20,55                        |          |          | 0,008310 |          |          |
| 21,00                        |          |          |          | 0,007521 |          |
| 24,59                        |          |          |          |          | 0,005739 |
| 29,04                        |          |          |          | 0,008048 |          |
| 30,36                        |          |          | 0,008079 |          |          |
| 37,70                        |          |          |          |          |          |
| 44,67                        |          |          | 0,01032  |          | 0,006193 |
| 49,49                        |          |          |          | 0,01017  |          |
| 54,58                        |          |          | 0,01233  |          | 0,006793 |
| 59,43                        |          |          |          | 0,01155  |          |
| 63,43                        |          |          | 0,01560  |          | 0,007524 |
| 69,59                        |          |          |          | 0,01288  |          |
| 79,55                        |          |          |          | 0,01470  |          |
| 79,88                        |          | 0,02115  | 0,01880  |          | 0,008554 |
| 84,53                        | 0,02756  |          |          |          |          |
| 88,46                        |          | 0,02575  | 0,02207  |          | 0,009902 |
| 89,15                        |          |          |          | 0,01695  |          |
| 91,07                        | 0,03276  |          |          |          |          |
| 95,13                        |          | 0,02957  | 0,02558  |          | 0,01146  |
| 100,00                       | 0,04072  | 0,03425  | 0,02926  | 0,02200  | 0,01334  |

TABLEAU VII. — *Isoignes de viscosités du système aniline-cyclohexane*

| Aniline | T°    | $\eta$   | % Aniline | T°                         | $\eta$   |
|---------|-------|----------|-----------|----------------------------|----------|
| 55,90   | 46,96 | 0,009436 | 39,05     | 42,92                      | 0,008200 |
|         | 45,3  | 0,009582 |           | 40,0                       | 0,008400 |
|         | 44,0  | 0,009733 |           | 36,2                       | 0,008820 |
|         | 42,0  | 0,01008  |           | 34,0                       | 0,009100 |
|         | 38,4  | 0,01078  |           | 31,4                       | 0,009500 |
|         | 36,4  | 0,01135  |           | 30,75                      | 0,009700 |
|         | 35,2  | 0,01165  |           | au moment du trouble       |          |
|         | 33,2  | 0,01235  |           | 30,75                      | 0,012000 |
|         | 31,0  | 0,01318  |           | 2 minutes après le trouble |          |
|         | 42,0  | 0,009112 |           | 36,0                       | 0,008500 |
| 46,18   | 40,4  | 0,009271 | 16,18     | 32,6                       | 0,008000 |
|         | 38,4  | 0,009550 |           | 30,2                       | 0,008000 |

TABLEAU VIII. — *Viscosités de long et de court terme de trouble*  
(Système cyclohexane-aniline)

| Phase riche en cyclohexane |                 |           | Phase riche en aniline |                 |           |
|----------------------------|-----------------|-----------|------------------------|-----------------|-----------|
| Température                | Concentration % | Viscosité | Température            | Concentration % | Viscosité |
| 0,920                      | 4,99            | 0,01447   | 0,940                  | 90,5            | 0,002000  |
| 3,20                       | 5,25            | 0,01343   | 1,40                   | 88,75           | 0,002000  |
| 6,71                       | 6,30            | 0,01257   | 6,41                   | 87,70           | 0,002000  |
| 9,20                       | 7,00            | 0,01165   | 9,15                   | 85,60           | 0,002000  |
| 12,20                      | 8,30            | 0,01094   | 12,80                  | 84,31           | 0,002000  |
| 16,19                      | 10,60           | 0,01029   | 16,20                  | 82,50           | 0,002000  |
| 18,90                      | 12,25           | 0,00982   | 18,70                  | 80,65           | 0,002000  |
| 21,70                      | 14,30           | 0,009344  | 21,00                  | 78,3            | 0,002000  |
| 23,71                      | 16,25           | 0,009138  | 22,70                  | 76,65           | 0,002000  |
| 25,70                      | 18,80           | 0,009035  | 24,90                  | 73,10           | 0,002000  |
| 28,00                      | 23,75           | 0,009000  | 26,90                  | 71,00           | 0,002000  |
| 30,00                      | 32,00           | 0,009501  | 29,00                  | 66,25           | 0,002000  |
| 30,50                      | 37,00           | 0,009832  | 30,20                  | 59,00           | 0,002000  |
| —                          | —               | —         | 30,50                  | 54,00           | 0,002000  |
| —                          | —               | —         | 30,82                  | 49,5            | 0,002000  |

TABLEAU IX. — *Isothermes de viscosités du système nitrobenzène-cyclohexane*

| % Nitrobenzène | 0-0      | 2-0      | 12-0     | 18-0     | 22-0     |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 100            | —        | 0,00079  | 0,00080  | 0,00081  | 0,00082  |
| 80,53          | 0,00724  | 0,00724  | 0,00724  | 0,00724  | 0,00724  |
| 81,83          | 0,007388 | 0,007387 | 0,007387 | 0,007387 | 0,007387 |
| 79,49          | —        | —        | 0,007387 | 0,007387 | 0,007387 |
| 62,88          | —        | —        | —        | 0,007387 | 0,007387 |
| 49,89          | —        | —        | —        | 0,007387 | 0,007387 |
| 36,00          | —        | —        | —        | 0,007387 | 0,007387 |
| 22,48          | 0,00780  | 0,00780  | 0,00780  | 0,00780  | 0,00780  |
| 11,57          | 0,00777  | 0,00777  | 0,00777  | 0,00777  | 0,00777  |
| 0              | 0,00650  | 0,00650  | 0,00650  | 0,00650  | 0,00650  |

TABLEAU X

*Isothermes de tensions superficielles du système aniline-cyclohexane*

| % Aniline | $\alpha$ à 10°0 | $\alpha$ à 31°3 | $\alpha$ à 70°0 |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 9,00      | 26,90           | 23,46           | 17,3            |
| 5,03      | 27,23           | —               | —               |
| 7,68      | 27,44           | 23,88           | 18,08           |
| 15,32     | —               | 24,24           | 18,47           |
| 24,59     | —               | 24,90           | 19,04           |
| 34,52     | —               | 25,12           | 19,69           |
| 44,67     | —               | 25,26           | 20,08           |
| 54,58     | —               | 25,31           | 20,87           |
| 64,62     | —               | 25,41           | 21,98           |
| 69,43     | —               | 25,38           | —               |
| 74,56     | —               | 25,40           | 23,08           |
| 82,38     | —               | 25,90           | 24,20           |
| 87,16     | 30,04           | 26,80           | 25,43           |
| 91,07     | 35,15           | 30,00           | —               |
| 95,13     | 39,06           | 35,92           | 31,30           |
| 100,00    | 43,99           | 40,14           | 36,58           |

TABLEAU XI

*Tensions superficielles le long de la courbe de trouble*

| Côté riche en cyclohexane |           |                                              | Côté riche en aniline |           |                                              |
|---------------------------|-----------|----------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------------|
| Température               | % Aniline | $\alpha$ en $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$ | Température           | % Aniline | $\alpha$ en $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$ |
| 0°30                      | 4,99      | 28,28                                        | 0°50                  | 90,30     | 31,65                                        |
| 3,90                      | 5,40      | 28,02                                        | 7,80                  | 87,00     | 30,05                                        |
| 8,80                      | 6,80      | 27,60                                        | 12,0                  | 84,75     | 29,20                                        |
| 13,20                     | 8,75      | 27,30                                        | 15,70                 | 82,75     | 28,55                                        |
| 16,00                     | 10,50     | 27,05                                        | 20,00                 | 79,50     | 27,70                                        |
| 21,00                     | 13,75     | 26,50                                        | 23,60                 | 75,60     | 26,95                                        |
| 25,80                     | 19,00     | 26,00                                        | 28,00                 | 68,20     | 26,17                                        |
| 28,00                     | 23,75     | 25,70                                        | 30,65                 | 53,50     | 25,45                                        |
| 30,30                     | 34,50     | 25,45                                        | —                     | —         | —                                            |

TABLEAU XII

*Tensions de vapeur en mm Hg du système aniline-cyclohexane.*

| % Aniline | 40°1  | 32°0   | 30°0   | 25°0 | 20°0 | 15°0 | 10°0 | 6°5  |
|-----------|-------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| 0,00      | 184,0 | 134,0  | 122,5  | 98,1 | 75,2 | 60,2 | 47,2 | 40,0 |
| 10,95     | 179,9 | 130,75 | 120,75 | 95,3 | 73,6 | —    | —    | —    |
| 19,60     | 177,2 | 129,5  | 119,2  | —    | —    | —    | —    | —    |
| 30,04     | 175,5 | 127,0  | 118,0  | —    | —    | —    | —    | —    |
| 39,55     | 172,4 | 126,0  | —      | —    | —    | —    | —    | —    |
| 49,45     | 169,3 | 125,8  | —      | —    | —    | —    | —    | —    |
| 60,30     | 166,0 | 124,8  | —      | —    | —    | —    | —    | —    |
| 70,08     | 161,0 | 122,0  | 114,3  | —    | —    | —    | —    | —    |
| 79,75     | 156,7 | 115,4  | 107,8  | 89,5 | —    | —    | —    | —    |
| 89,54     | 123,0 | 95,8   | 90,6   | 76,5 | 63,3 | 50,0 | 38,5 | 32,6 |
| 94,69     | 81,43 | 66,5   | 62,5   | 52,7 | 44,1 | 33,5 | 24,1 | 17,5 |
| 100,00    | 24,1  | 19,5   | 18,4   | 15,3 | 12,8 | 8,3  | 6,5  | 5,5  |

TABLEAU XII a  
Tensions de vapeur le long de la courbe de trouble

| Température | % Aniline |       | Tension | Température | % Aniline |       | Tension |
|-------------|-----------|-------|---------|-------------|-----------|-------|---------|
| 6°50        | 6,00      | 87,50 | 34,61   | 23°85       | 16,50     | 75,21 | 90,00   |
| 11,40       | 7,90      | 85,11 | 45,50   | 27,60       | 23,21     | 70,00 | 106,32  |
| 14,51       | 9,30      | 83,50 | 55,00   | 30,51       | 38,00     | 53,5  | 120,94  |
| 18,32       | 11,71     | 81,00 | 68,20   | —           | —         | —     | —       |

TABLEAU XIII  
Points d'ébullition sous pression variable

|             |   |             |       |       |       |       |        |        |       |       |
|-------------|---|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Aniline     | { | Température | 181°8 | 172°5 | 161°5 | 154°0 | 140°0  | 133°0  | 116°0 | 98°0  |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 737,1 | 606,1 | 455,6 | 357,1 | 224,1  | 176,1  | 100,0 | 52,1  |
| 94,80 %     | { | Température | 149°5 | 143°5 | 135°0 | 124°5 | 111°5  | 100°0  | 90°0  | —     |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 739,5 | 600,5 | 463,0 | 346,5 | 238,0  | 162,5  | 120,0 | —     |
| 88,25 %     | { | Température | 132°0 | 121°5 | 113°5 | 103°5 | 84°5   | 64°0   | 49°3  | 42°0  |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 743,0 | 578,7 | 463,0 | 354,5 | 248,5  | 171,0  | 128,0 | 110,0 |
| 76,99 %     | { | Température | 98°5  | 90°5  | 80°5  | 70°7  | 56°5   | 44°5   | 34°5  | 26°8  |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 744,3 | 602,5 | 463,6 | 359,8 | 244,1  | 172,3  | 124,3 | 94,3  |
| 52,49 %     | { | Température | 87°8  | 80°0  | 69°8  | 62°0  | 49°2   | 38°5   | 30°5  | —     |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 747,7 | 601,5 | 460,5 | 359,0 | 239,2  | 171,5  | 125,5 | —     |
| Cyclohexane | { | Température | 80°0  | 70°0  | 60°0  | 50°0  | 40°0   | 30°0   | 20°0  | 10°0  |
|             |   | Pression    |       |       |       |       |        |        |       |       |
|             |   | mm. Hg      | 741,3 | 540,8 | 385,0 | 269,2 | 181,65 | 121,35 | 76,9  | 47,05 |

TABLEAU XIV  
Points d'ébullition

|             | 740 mm. | 600 mm. | 400 mm. | 200 mm. | 125 mm. |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Aniline     | 182°5   | 171°6   | 157°5   | 136°9   | 123°5   |
| 94,80       | 150,2   | 143,0   | 129,6   | 107,0   | 92,0    |
| 88,25       | 131,5   | 123,0   | 108,6   | 72,4    | 48,0    |
| 76,99       | 98,5    | 90,5    | 75,0    | 50,2    | 34,5    |
| 52,49       | 87,3    | 79,5    | 65,5    | 43,1    | 30,5    |
| Cyclohexane | 80,0    | 73,1    | 61,0    | 41,6    | 29,7    |

TABLEAU XV

*Courbes d'ébullition et de rosée*

(745 mm.)

| Courbe d'ébullition |                       |           | Courbe de rosée 1 <sup>re</sup> Série |             |           | Courbe de rosée 2 <sup>e</sup> série |             |           |
|---------------------|-----------------------|-----------|---------------------------------------|-------------|-----------|--------------------------------------|-------------|-----------|
| Température         | Indices de réfraction | % Aniline | Indices de réfraction                 | Température | % Aniline | Indices de réfraction                | Température | % Aniline |
| 85°0                | 1,4620                | 35,0      | 1,4212                                | 90°0        | 3,7       | 1,4210                               | 91°5        | 3,5       |
| 95°0                | 1,5232                | 70,0      | 1,4212                                | 92°5        | 3,7       | 1,4212                               | 93,2        | 3,7       |
|                     |                       |           | 1,4222                                | 95,0        | 4,6       | 1,4213                               | 95,0        | 3,8       |
|                     |                       |           | 1,4222                                | 100,0       | 4,6       | 1,4219                               | 98,0        | 4,5       |
|                     |                       |           | 1,4229                                | 105,0       | 5,0       | 1,4228                               | 101,5       | 5,0       |
|                     |                       |           | 1,4230                                | 110,5       | 5,5       | 1,4220                               | 105,0       | 4,5       |
| 125°0               | 1,5535                | 88,0      | 1,4238                                | 115,0       | 6,0       | 1,4230                               | 110,0       | 5,4       |
|                     |                       |           | 1,4249                                | 120,5       | 7,2       | 1,4240                               | 115,5       | 6,3       |
|                     |                       |           | 1,4264                                | 125,5       | 8,5       | 1,4247                               | 120,2       | 7,0       |
|                     |                       |           | 1,4282                                | 130,0       | 10,0      | 1,4249                               | 120,75      | 7,2       |
|                     |                       |           | 1,4320                                | 137,0       | 13,0      | 1,4295                               | 132,0       | 11,0      |
| 135°0               | 1,5600                | 90,0      | 1,4358                                | 141,0       | 16,3      | 1,4332                               | 140,5       | 14,2      |
|                     |                       |           | 1,4398                                | 146,0       | 19,5      | 1,4530                               | 155,5       | 29,0      |
|                     |                       |           | 1,4477                                | 152,0       | 25,0      | 1,4647                               | 162,0       | 37,0      |
| 148°0               | 1,5655                | 93,1      | 1,4539                                | 156,5       | 29,5      | 1,4850                               | 168,0       | 50,0      |
|                     |                       |           | 1,4655                                | 162,5       | 37,5      | 1,5070                               | 173,0       | 63,0      |
|                     |                       |           | 1,4853                                | 167,5       | 50,0      | 1,5400                               | 177,5       | 80,0      |
|                     |                       |           | 1,4975                                | 171,0       | 57,5      | 1,5636                               | 180,0       | 92,0      |
|                     |                       |           | 1,5275                                | 175,0       | 73,9      | 1,5780                               | 182,0       | 99,0      |
|                     |                       |           | 1,5457                                | 178,5       | 83,0      | —                                    | —           | —         |
|                     |                       |           | 1,5619                                | 180,0       | 91,0      | —                                    | —           | —         |

TABLEAU XVI

*Résistances électriques du système Phénol-NaOH*  $\frac{n}{5}$ 

| % Phénol | Résistances<br>à 33°20 | % Phénol | Résistances<br>à 25°0 | Couche                          | Résistances<br>à 25°0 |
|----------|------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 90,9     | 4265 $\omega$          | 90,90    | 5190 $\omega$         | inférieure<br>(riche en eau)    | 278,8 $\omega$        |
| 80,0     | 1113                   | 80,0     | 1444                  |                                 |                       |
| 70,0     | 590                    | 70,0     | 731                   |                                 |                       |
| 60,0     | 343                    | 60,0     | 420                   |                                 |                       |
| 50,0     | 228                    | 50,0     | trouble               | supérieure<br>(riche en phénol) | 125,0                 |
| 40,0     | 165                    | 40,0     | trouble               |                                 |                       |
| 30,0     | 109,5                  | 30,0     | 125                   |                                 |                       |
| 20,0     | 85,3                   | 20,0     | 105                   |                                 |                       |
| 10,0     | 65,8                   | 10,0     | 84                    |                                 |                       |

TABLEAU XVII

*Chaleurs spécifiques*

| Cyclohexane | 12,50 % Aniline | 32,50 | 54,51 | 78,50 | Aniline |
|-------------|-----------------|-------|-------|-------|---------|
| 0,450       | 0,464           | 0,485 | 0,500 | 0,510 | 0,518   |

TABLEAU XVII a

*Chaleurs de mélange*

| Quantité initiale                    | Quantité ajoutée | Cal. gr. | Quantité initiale                    | Quantité ajoutée | Cal. gr. |
|--------------------------------------|------------------|----------|--------------------------------------|------------------|----------|
| 1 mol C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> | 0,0684 anil.     | — 187,8  | 1 mol C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> | 1,093 anil.      | — 932,4  |
| »                                    | 0,1450 »         | — 327,8  | »                                    | 1,480 »          | — 1064,8 |
| »                                    | 0,2545 »         | — 448,8  | 1 mol anil.                          | 0,0836 cycloh.   | — 170,5  |
| »                                    | 0,3840 »         | — 556,3  | »                                    | 0,2400 »         | — 393,0  |
| »                                    | 0,5450 »         | — 659,3  | »                                    | 0,4040 »         | — 557,0  |
| »                                    | 0,7930 »         | — 792,2  |                                      |                  |          |

TABLEAU XVII b

*Chaleurs de mélange (1 mol.)*

| Concentration en mol. | Cal. gr. | Concentration en mol. | Cal. gr. |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| 0,0639                | — 175,6  | 0,5225                | — 445,0  |
| 0,1261                | — 286,0  | 0,5875                | — 439,0  |
| 0,2030                | — 357,5  | 0,7125                | — 396,5  |
| 0,2762                | — 402,0  | 0,8060                | — 317,0  |
| 0,3540                | — 426,5  | 0,9170                | — 157,1  |
| 0,4430                | — 440,8  | —                     | —        |

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

LA SÉPARATION DES ISOTOPES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 Octobre 1933.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris.*

S. CHARLÉTY.

---

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE. Paris-Saint-Amand. — 20-2-1934.

---



